UNTERSUCHUNGEN ÜBER
DIE BROWNSCHE BEWEGUNG
BESONDERS ALS MITTEL ZUR BESTIMMUNG DER AVOGADROSCHEN KONSTANTE

INAUGURAL-DISSERTATION

VON

ARNE WESTGREN

UPPSALA & STOCKHOLM
ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI-A.-B.
(I DISTRIBUTION)

UNTERSUCHUNGEN ÜBER
DIE BROWNSCHE BEWEGUNG
BESONDERS ALS MITTEL ZUR BESTIMMUNG DER AVOGADROSCHEN KONSTANTE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

MIT GENEHMIGUNG DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN SEKTION DER WEITBERÜHMTEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT ZU UPPSALA

ZUR ÖFFENTLICHEN BEURTEILUNG VORGELEGT

VON

ARNE WESTGREN

LIC. PHIL., VÄRML.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

DIE VERTEIDIGUNG WIRD AM 5. MAI 1915, 10 UHR VORMITTAGS, IM HÖRSAALE DES CHEMISCHEN INSTITUTS STATTFINDEN

UPPSALA 1915

ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI-A.-B.

INHALT.

Seite

Einleitung 1

I. Teil. Bestimmung der AVOGADROschen Konstante.

Kap. 1. Frühere Bestimmungen.

I. *Schätzung der Konstante auf Grund der kinetischen Gastheorie* 4
II. *Bestimmung der Konstante durch Auszählung von α-Teilchen* 7
III. *Die Nebelmethode von J. J. THOMSON und die Tropfenmethode von MILLIKAN und EHRENHAFT* 11
IV. *Ermittelung der Konstante auf Grund der PLANCKschen Theorie der Wärmestrahlung* 17
V. *Bestimmung der Konstante durch das Studium der BROWNschen Bewegung* 17
VI. *Tabellarische Übersicht über die wichtigsten Ergebnisse bisheriger Bestimmungen der AVOGADROschen Konstante* 27

Kap. 2. Eine Bestimmung der AVOGADROschen Konstante durch Messungen der BROWNschen Bewegung der Teilchen in Gold-, Selen- und Quecksilberhydrosolen.

I. *Allgemeines und Theoretisches* 29
II. *Versuchsmethodik* 36
III. *Messungen über die Eigenbewegung und Fallgeschwindigkeit der Teilchen in Selen-, Gold- und Quecksilberhydrosolen ohne direkte Bestimmung ihrer Teilchengrösse* 41
1. Bestimmungen an einem Selenhydrosol 41
2. Bestimmungen an vier Goldhydrosolen 46
3. Bestimmungen an einem Quecksilberhydrosol 58
4. Schlussfolgerungen 63
IV. *Messungen über die Eigenbewegung und Fallgeschwindigkeit der Teilchen in Goldhydrosolen im Verein mit einer direkten Bestimmung ihrer Teilchengrösse* 66
1. Eine Prüfung der von ZSIGMONDY angegebenen Keimmethode 66
A. Variation der Wasserstoffperoxydmenge 68
B. Variation der Keimmenge 68
C. Einfluss der Konzentration des Reduktionsgemisches auf die Teilchenzahl des entstandenen Sols 70
D. Einfluss der Grösse der zugesetzten Keime 71

Seite

2. Bestimmung der Fallgeschwindigkeit, des Sedimentationsgleichgewichts und der Grösse der Teilchen in Goldhydrosolen 74
   A. Bestimmung der Teilchengrösse 74
   B. Erste Messungsreihe. (Keimhydrosol = K_C) 77
   C. Zweite Messungsreihe. (Keimhydrosol = $^1/_{10}$ K_B) . . . 84
3. Endergebnisse 95
4. Über die Fehlerquellen der Methode und eine Schätzung der Zuverlässigkeit des erhaltenen Wertes der Avogadroschen Konstante 98

V. *Zusammenfassung* 100

II. Teil. Die Konzentrationsschwankungen innerhalb eines geometrisch begrenzten Volumens eines Kolloids und eine Prüfung der Methode, daraus die Kompressibilität des Kolloids zu bestimmen.

I. *Litteraturverzeichnis* 102
II. *Allgemeines und Theoretisches* 103
III. *Die Anwendung der Betrachtungen* v. Smoluchowski's *auf kolloide Systeme und Versuche zur Bestimmung ihrer Kompressibilität* 105
IV. *Prüfung der Methode, die Kompressibilität disperser Systeme durch Beobachtung der zeitlichen, lokalen Konzentrationsschwankungen zu bestimmen* 117
V. *Zusammenfassung* 128

VORWORT.

In vorliegender Abhandlung sind meine während der letzten Jahre über die Brownsche Bewegung ausgeführten Untersuchungen zusammengefasst. Diese Messungen wurden anfänglich dadurch ermöglicht, dass die Teilchen eines in einer mikroskopischen Kammer eingeschlossenen, gleichförmigen Kolloids durch Zentrifugieren desselben längs einer geraden Linie praktisch orientiert werden konnten. Durch Ermittelung der Teilchenverteilung, die infolge der Diffusion der Teilchen von dieser Ausgangslage aus entstand, sowie des Gleichgewichts, das eintrat, wenn der Diffusionsbewegung die Schwere der Teilchen entgegenwirkte, konnte die Brownsche Bewegung derselben in einfacher Weise messend verfolgt werden. Durch diese lokale Anhäufung der Teilchen wurde es auch möglich, ihre Fallgeschwindigkeit im Dispersionsmittel mit grosser Genauigkeit zu bestimmen.

Diese Untersuchungen beabsichtigten anfänglich nur eine Prüfung einer indirekten Methode zur Bestimmung der Kompressibilität disperser Systeme, bei weiterer Ausarbeitung zeigte es sich aber, dass sie Möglichkeiten zur Erörterung folgender Probleme der Kolloidchemie eröffneten:

1) Prüfung der Gültigkeit der Einsteinschen Formeln für die Diffusion und das Sedimentationsgleichgewicht der Teilchen in kolloiden Lösungen;

2) Bestimmung des durchschnittlichen Werts der translatorischen kinetischen Energie eines Teilchens in einer kolloiden Lösung und dadurch Ermittelung der Avogadroschen Konstante;

3) Prüfung der Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes für die Teilchen in dispersen Systemen;

4) Prüfung der Zsigmondyschen Theorie für die Wirkung von Goldkeimen auf mit Reduktionsmittel versetzte Goldchloridlösungen;

5) Bestimmung der Häufigkeitsverteilung der Teilchengrössen in dispersen Systemen.

Eine vollständige Behandlung aller dieser Probleme hätte sich natürlich gar zu umfassend gestellt, weshalb sich Verfasser darauf hat beschränken müssen, das Hauptgewicht auf eines derselben zu legen, während die anderen nur sekundär behandelt worden sind.

Von den in Betracht kommenden Erörterungen dürften die eng zusammenhängenden erste und zweite das grösste Interesse darbieten. Als Hauptaufgabe für die in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen ist daher, nebst der erwähnten Prüfung der auf Beobachtung der lokalen zeitlichen Konzentrationsschwankungen beruhenden Methode zur Bestimmung der Kompressibilität kolloider Lösungen eine Erörterung der Frage aufgestellt worden, ob der Betrag der kinetischen Energie der Teilchen in kolloiden Lösungen von deren Masse ganz unabhängig ist. Wenn sich die erwähnte Grösse mit der auf verschiedenen Wegen für Moleküle gefundenen als gleich gross herausstellte, so musste dadurch auch eine genaue Ermittelung der Avogadroschen Konstante erzielt werden.

Um diesem Hauptteil der Arbeit einen richtigen Hintergrund zu geben, wird auch eine kurze Beschreibung früherer Bestimmungen der erwähnten Konstante mitgeteilt, welche Beschreibung wegen der gewaltigen Menge derartiger Untersuchungen natürlich keinen Anspruch auf Vollständigkeit machen kann. Das Hauptgewicht ist teils auf die modernsten Untersuchungen, teils auf diejenigen gelegt, die mit der meinigen in näherem Zusammenhang stehen, und die teilweise auch ein Vorbild für dieselbe ausmachen. Diejenigen, die sich für das, was auf diesem Arbeitsfelde geleistet worden ist, näher interessieren, seien auf den »Bericht über die Methoden zur Bestimmung des elektrischen Elementarquantums» von Robert Pohl in Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik **8**, 406 (1911) verwiesen. Auch in den vielen Arbeiten von Jean Perrin über die Brownsche Bewegung finden sich ziemlich vollständige Zusammenstellungen der Bestimmungen der Avogadroschen Konstante. Über die Entwicklung des Studiums der Brownschen Bewegung haben G. L. de Haas-Lorentz in ihrer Monographie: »Die Brownsche Bewegung und einige verwandte Erscheinungen», Braunschweig 1913, und The Svedberg in Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik **10**, 467 (1913) — »Neuere Untersuchungen über die Brownsche Bewegung» — sehr vollständige Berichte erstattet.

Auf ein Litteraturverzeichnis habe ich verzichtet, teils aus dem Grunde, weil es überaus umfangreich werden und sich über die verschiedensten Gebiete der Physik und Chemie erstrecken würde, teils und hauptsächlich, weil es unter der ungeheuren Menge von Arbeiten, in denen die Avogadrosche Konstante zur Behandlung gelangt ist, verhältnismässig wenige gibt, die auf eine Bestimmung derselben ausgehen. Da es schwer wäre, eine Auswahl derjenigen richtig durchzuführen, die als für die Feststellung der Konstante von Bedeutung angesehen werden können, würde ein Versuch einer bibliographischen Zusammenstellung von fraglichem Werte sein.

Ausgeführt wurden die experimentellen Arbeiten im hiesigen Chemischen Institut. Dem Vorstand desselben, Herrn Professor Dr. O. Widman, erlaube

ich mir für das wohlwollende Entgegenkommen, womit alle erforderlichen Materialien und Apparate zu meiner Verfügung gestellt worden sind, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Ganz besonders fühle ich mich auch verpflichtet, Herrn Professor Dr. THE SVEDBERG meinen herzlichen und aufrichtigen Dank dafür zu sagen, dass er mich in das interessante Arbeitsfeld der Forschung über die BROWNsche Bewegung eingeführt hat, sowie für die mannigfachen wertvollen Ratschläge, die er mir während der Untersuchung hat zuteil werden lassen.

Uppsala, im März 1915.

Arne Westgren.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41523708_0010

Einleitung.

Der osmotische Druck eines Kolloids kann in zweierlei Weise ermittelt werden, teils für konzentrierte Systeme in derselben Weise wie für Kristalloide, also osmometrisch, kryoskopisch oder tonometrisch, in welchem Falle die schwer zu vermeidenden Elektrolytspuren in den Kolloiden die Ergebnisse recht unsicher machen, teils unter Ausgehen von der kinetischen Theorie durch Messung des durchschnittlichen Werts der translatorischen kinetischen Energie eines Teilchens, der Teilchenkonzentration und der durch eventuelle zwischen den Teilchen wirkende Zentralkräfte hervorgerufenen Spannung im System.

Die Untersuchung, über welche im folgenden berichtet werden wird, kann ihrem Grundprinzip nach als ein Beitrag zur Lösung der letzteren dieser Aufgaben betrachtet werden. Sie zerfällt daher in zwei Abteilungen, nämlich erstens in eine Messung des kinetischen Energiebetrags eines Teilchens, wobei nach einer Abhängigkeit dieser Grösse von der Teilchenmasse gesucht wird, und zweitens in eine Erörterung der Frage, ob Zentralkräfte zwischen den Teilchen in dispersen Systemen wirken.

Die ersterwähnten Messungen haben das wichtige Resultat ergeben, dass der Wert der kinetischen Energie eines Teilchens in einer kolloiden Lösung von seiner Masse unabhängig, und dass derselbe dem auf verschiedenen Wegen für ein Molekül gefundenen gleich ist. Dadurch wurde eine Bestätigung des in den verschiedensten Weisen ermittelten Wertes der Avogadroschen Konstante erhalten, und da diesem Ergebnis eine grössere Bedeutung als einer einfachen Ermittelung des osmotischen Drucks eines Kolloids zuzuerkennen ist, so wird der erste Teil dieser Untersuchung als eine Bestimmung der Avogadroschen Konstante charakterisiert.

Die vollständige Lösung der zweiten Aufgabe ist nicht erreicht worden, da die Erörterungen sich nur auf Systeme von mässiger Konzentration bezogen haben. Betreffs derselben hat es sich jedoch herausgestellt, dass sich in ihnen keine Zentralkräfte zwischen den Teilchen geltend machen. Dieses Verhältnis steht in scharfem Gegensatz zu denjenigen Ergebnissen, die von The Svedberg, Katsuji Inouye und mir gemäss einer indirekten Methode zur Ermittelung der Kompressibilität disperser Systeme gefunden worden sind. Da dies wohl als das wichtigste Resultat der Untersuchung zu betrachten ist, und da dieselbe ursprünglich eigentlich eine Prüfung der erwähnten Methode beabsichtigte, so wird im folgenden auch das Hauptgewicht auf diese Seite der Untersuchung gelegt. Der zweite Teil dieser Abhandlung wird daher durch einen kurzen Bericht über das indirekte Verfahren zur Bestimmung der Kompressibilität disperser Systeme und die gemäss demselben gewonnenen Resultate eingeleitet.

I. TEIL.

Bestimmung der Avogadroschen Konstante.

KAP. 1.

Frühere Bestimmungen.

Obwohl die Auffassung einer molekularen Struktur der Materie schon im klassischen Altertum erscheint und die daraus entsprungene und im Laufe der Zeiten immer mehr entwickelte Molekulartheorie gute Dienste zur Erklärung mannigfaltiger Erscheinungen, sowohl in der Lehre von den Gasen, als auch auf dem Gebiete der theoretischen Chemie, geleistet hat, ist es erst in den letzten Jahrzehnten gelungen, eine Bestimmung der Grösse der Moleküle oder der Zahl derselben für ein gewisses Volumen auszuführen.

Freilich wurde vor etwa hundert Jahren von Young ein erster Anlauf in dieser Richtung genommen, der aber nur in einer sehr groben Schätzung der fraglichen Grössen resultierte. Durch die bahnbrechenden Arbeiten von Clausius und Maxwell in der Mitte des vorigen Jahrhunderts, die ein tieferes Eindringen in den Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der Gase und den molekulartheoretischen Voraussetzungen zuwege brachten, wurde es ermöglicht, eine genauere Kenntnis dieser Grössen zu bekommen. Die Ergebnisse der Berechnungen, die an Hand der von diesen Forschern mitgeteilten gastheoretischen Formeln zuerst von Loschmidt und später von van der Waals ausgeführt wurden, sind jedoch wegen der verschiedenartigen Annahmen über die Eigenschaften der Moleküle (Form, Wirkungssphäre usw.), die ihrer Ermittelung zu Grunde gelegt wurden, mehr als Konsequenzen einer umständlichen Molekularhypothese anzusehen, denn als Grössenbestimmung in der Wirklichkeit existierender materieller Teilchen. Dass die so erhaltenen Werte mit den auf anderen, zuverlässigeren Wegen erhaltenen annähernd übereinstimmen, zeigt freilich, dass diese

Annahmen in den meisten Fällen zutreffend gewesen sind. Für eine genaue Ermittelung der Molekulargrössen eignet sich jedoch diese Methode nicht.

Erst in neuerer Zeit ist es gelungen, die Zahl und Grösse der Moleküle mit Genauigkeit zu bestimmen, und man hat dabei so gute Übereinstimmung zwischen den auf den verschiedensten Wegen gewonnenen Ergebnissen erhalten, dass damit sogar ein unzweideutiger Beweis für die wahre Existenz der Moleküle geliefert worden ist. Die Erreichung dieses Zwecks wurde dadurch ermöglicht, dass man bei dem Studium der von gewissen radioaktiven Substanzen abgeschleuderten α-Teilchen dahin gekommen ist, die Wirkungen eines einzigen Moleküls nachweisen zu können; ferner dass man in der Brownschen Bewegung eine Erscheinung gefunden hat, die eine sehr augenfällige Folge der Molekularbewegung darstellt, und schliesslich indirekt dadurch, dass man das elektrische Elementarquantum, welches mit der Molekülzahl pro Volumeinheit in bekannter Weise verknüpft ist, mit grosser Präzision hat messen können.

Obwohl diese drei Arbeitsfelder nur eine ziemlich begrenzte Zeit der Forschung zugänglich gewesen sind, hat man doch schon eine gewaltige Menge Untersuchungen ausgeführt.

Im Nachfolgenden soll eine kurze Übersicht über die wichtigsten dieser Untersuchungen gegeben werden, wobei sie der Übersichtlichkeit halber nach der in den verschiedenen Fällen benutzten Methode eingeteilt worden sind. Die Ermittelung der Konstante an der Hand der Formel von Rayleigh über die Zerstreuung des Himmelslichts und auf Grund der Untersuchungen v. Smoluchowski's über die Opaleszenz der Gase im kritischen Zustand sowie die von der Anwendung der Diffusionsformel von Einstein auf molekulardisperse Substanzen und Elektrolyte (Pellat) ausgehenden Bestimmungsversuche werden im folgenden nicht erwähnt, da sie nur eine ungefähre Schätzung der Konstante bedeuten.

I. Schätzung der Konstante auf Grund der kinetischen Gastheorie.

Für die Berechnung des Wärmeleitungsvermögens, des Diffusionsvermögens und der inneren Reibung eines Gases ist die durchschnittliche

Wegstrecke, die ihre Moleküle ohne Zusammenstoss zurücklegen, »die mittlere freie Weglänge», l, von fundamentaler Bedeutung. Durch die experimentelle Bestimmung irgend einer dieser drei Grössen kann auch l erhalten werden.

Von Clausius ist folgende Formel aufgestellt worden, die den Zusammenhang zwischen l, der Zahl der Moleküle pro Volumeinheit, n, und dem Durchmesser der sphärisch gedachten Moleküle, D, angibt:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi D^2 n},$$

und die später von Maxwell in:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi D^2 n}$$

verbessert wurde. Wird ein experimentell bestimmter Wert von l in diesen Ausdruck eingesetzt, so erhält man daraus ein Mass der Grösse $n D^2$.

Es ist nun auf verschiedenen Wegen möglich, sich eine Vorstellung von der Grösse des von den Molekülen selbst eingenommenen Raumes zu machen, also unter Voraussetzung sphärischer Form der Moleküle eine Berechnung von $n \cdot \frac{\pi D^3}{6}$ auszuführen, die bei Kenntnis der Grösse $n D^2$ zu einer Ermittelung von D und n führt. Wie ersichtlich, erhält man aus n durch Multiplikation mit dem Volumen eines Mols eines Gases unter Normalbedingungen (22412 ccm) die Avogadrosche Konstante N.

Wird eine sphärische Form der Gasmoleküle vorausgesetzt, und nimmt man an, dass diese Kugeln bei Verflüssigung des Gases einander berühren, so kann aus dem Verhältnis der Dichte im kondensierten Zustand zu der Dichte des Gases unter Normalbedingungen eine Schätzung des von den Molekülen selbst eingenommenen Volumens erreicht werden. Zum ersten Mal hat Loschmidt[1] in der Weise eine Berechnung der Molekülzahl pro Volumeinheit eines Gases bei 0° C. und bei einem Druck von 1 Atm. ausgeführt, die daher auch bisweilen die Loschmidtsche Zahl genannt wird. Da bei einer einfachen Verdichtung eines Gases, bis es flüssig wird, nicht die grösste Kondensation erreicht wird,

[1] Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **52**, Abt. II, 395 (1865).

führt diese Verwertung der Raumerfüllung der Moleküle natürlich nur zu einer oberen Grenze und dadurch zu einer unteren Grenze von N. Für Quecksilbergas, das einatomig ist und daher der Forderung einer sphärischen Form der Moleküle entsprechen dürfte, hat PERRIN[1] gemäss dieser Methode gefunden, dass $N \geq 44 \cdot 10^{22}$ ist.

Eine zweite Methode zur Bestimmung der Raumerfüllung der Moleküle in einem Gas ist von VAN DER WAALS angegeben worden. Gemäss seiner Theorie über die Abweichung der Gase von dem BOYLEschen Gesetz ist nämlich die Konstante b in seiner bekannten Zustandsgleichung $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\,T$ das Vierfache des wahren Volumens der Moleküle, und es ist also $\frac{b}{4} = n\frac{\pi D^3}{6}$. Mit Hilfe dieser Gleichung sind von VAN DER WAALS[2] die Werte von n für zweiatomige Gase ermittelt worden, die aber in Anbetracht der Tatsache, dass ihre Moleküle sicher nicht sphärische Form haben, wahrscheinlich recht unzuverlässig sind. Für Luft findet er $N = 60 \cdot 10^{22}$. Auch nach dieser Methode hat PERRIN[3] die Berechnung für ein einatomiges Gas durchgeführt, und zwar findet er für Argon $N = 62 \cdot 10^{22}$. Über den möglichen Fehler dieses Wertes lässt sich nichts Bestimmtes aussagen, einen Sprung von 30 Prozent hält PERRIN jedoch nicht für unmöglich.

Gemäss einer Gleichung von Holborn, $\frac{b}{4\sqrt{2}} = n\frac{\pi D^3}{6}$, hat GHOSE[4] neuerdings dieselbe Berechnung für Helium durchgeführt und $N = 62 \cdot 10^{22}$ gefunden.

G. JÄGER[5] hat auf Grund der Theorie für ideale Flüssigkeiten für den Durchmesser der Moleküle folgende Formel abgeleitet:

$$D = \frac{8\,c\,\eta}{5\,P},$$

wobei unter c die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle zu verstehen ist, während η den Koeffizienten der inneren Reibung und P den in-

[1] Les Atomes, Paris 1913, S. 114.
[2] De continuiteit van den vloeibaren en gasvormigen tœstand, Leyden 1873.
[3] Les Atomes, Paris, 1913, S. 117.
[4] Nature **80**, 39 (1909).
[5] Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **120**, Abt. II a, 635 (1911).

neren Druck der Flüssigkeit bedeutet. Die Zahl der Moleküle pro Volumeinheit ist nach Jäger:

$$n = \frac{6}{\pi D^3} = \frac{6}{\pi}\left(\frac{5P}{8c\eta}\right)^3.$$

Wird diese Formel auf Quecksilber bezogen, so ergibt sich daraus für N der Wert $61{,}2 \cdot 10^{22}$.

II. Bestimmung der Konstante durch Auszählung von α-Teilchen.

Der Zusammenhang zwischen der Avogadroschen Konstante N und dem elektrischen Elementarquantum e ist durch das zweite Faradaysche Gesetz gegeben:

$$Ne = 96500 \text{ Coulomb.}$$

Eine Bestimmung der einen dieser Grössen bedeutet also auch eine Ermittelung der anderen.

Laut dieser Gleichung ist das Verhältnis der Ladung des einwertigen Wasserstoffatomes zu dessen Masse $\frac{\varepsilon}{m} = 9650$ el.-magn. c.g.s. Die entsprechende Grösse für ein zweiwertiges Heliumatom (Atomgew. $= 3{,}99$) ist also 4826 el.-magn.c.g.s. Nun hat Rutherford gezeigt, dass $\frac{\varepsilon}{m}$ für die von radioaktiven Substanzen emittierten α-Teilchen eben von dieser Grösse ist. Nach einer jüngst im Verein mit H. Robinson[1] ausgeführten sehr genauen Bestimmung hat er $\frac{\varepsilon}{m} = 4820$ el.-magn. c.g.s. gefunden. Zusammen mit Royds[2] hat er auch dargetan, dass die durch ein dünnes Glasröhrchen hindurchschiessenden α-Teilchen Heliumatome sind. Die α-Strahlen müssen also aus einem Strome mit zwei Elementarquanta geladener Heliumatome bestehen.

Durch Feststellung dieser Tatsache sind mehrere Wege zur Ermittelung von e und N durch radioaktive Messungen eröffnet worden. Man hat die von einem radioaktiven Präparat ausgesandten α-Teilchen

[1] Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **122**, Abt. II a, 1855 (1913).
[2] Phil. Mag. **17**, 281 (1909).

auf verschiedene Weise zählen können und teils durch Bestimmung des Gesamtbetrags der von ihnen getragenen Ladungen e gemessen, teils auch durch Ermittelung der von ihnen erzeugten Heliummenge die Zahl der einatomigen Heliummoleküle pro Volumeinheit, also N, bestimmen können. Diese Auszählung der α-Teilchen ist teils nach der von Regener erfundenen Szintillationsmethode, teils nach der Stossionisationsmethode von Rutherford und Geiger ausgeführt worden. In ihren Grundprinzipien sind sie einander ähnlich; in beiden Fällen wird die Anzahl der α-Teilchen notiert, die durch eine sich in einem bestimmten Abstand von einer nach allen Richtungen hin gleichmässig strahlenden α-Strahlungsquelle befindliche Öffnung von bekannter Grösse hindurchpassieren. Sie unterscheiden sich aber hinsichtlich der Indikation des Auftretens eines Teilchens, indem nach der Regenerschen Methode zu diesem Zweck die in einem mikroskopisch beobachteten Diamantdünnschliffe von den individuellen Teilchen erzeugten Fluoreszenzerscheinungen, die Szintillationen, benutzt werden, während nach der Methode von Rutherford und Geiger die α-Teilchen durch die von denselben in einem elektrischen Felde und in Gasen von niedrigem Druck bewirkte Ionisation elektrometrisch nachgewiesen werden.

Von Regener[1] wurde die Zahl der von einem Poloniumpräparat abgeschleuderten α-Teilchen bestimmt, wobei die allmähliche Abnahme dieser Zahl mit der Zeit sekundär die Zerfallsgeschwindigkeit der Substanz mit grosser Genauigkeit ergab. Dann wurde die Gesamtladung der Teilchen durch Strommessung im Vakuum ermittelt, wozu ein Zylinderkondensator bekannter Kapazität diente. Zur Abbeugung der negativen δ-Strahlen wurde ein kräftiges Magnetfeld angelegt. Das Endresultat war: $e = 4 \,.\, 79 \,.\, 10^{-10}$ el.-stat. c.g.s., woraus $N = 60{,}4 \,.\, 10^{22}$. Der mögliche Fehler dieser Werte wird von Regener zu etwa 3 Proz. angegeben. Von Perrin[2] und Rutherford[3] ist indessen hervorgehoben worden, dass Regener bei der Messung der Gesamtladung keine Rücksicht auf den möglichen Einfluss der positiven Rückstossatome genommen hat, weshalb sein Wert für e möglicherweise ein wenig zu gross ausgefallen sei.

---

[1] Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 78 (1908); Akad. d. Wiss. Berlin **38**, 948 (1909).
[2] Les Atomes, Paris 1913, S. 285.
[3] Radioactive substances and their radiations, Cambridge 1913, S. 137.

Die von Rutherford und Geiger[1] ausgeführten Messungen wurden an *Ra C* gemacht. Durch Vergleich der γ-Strahlung des Präparats mit derjenigen einer Menge *Ra C*, die mit 1 g *Ra* im Gleichgewicht ist, konnte die Zahl der von einem *Ra C*-Präparat von letzterwähnter Grösse in einer Sekunde emittierten α-Teilchen bestimmt werden. Sie betrug $3{,}4 \cdot 10^{10}$. Die Gesamtladung der von bekannten Mengen dieser Substanz emittierten α-Teilchen wurde mit Hilfe geeichter Kondensatoren ermittelt. Die Strahlen mussten dabei auf dem Weg zum Kondensator eine dünne Aluminiumplatte passieren, sodass ein Einfluss der Rückstossatome nicht zu befürchten war. Der so erhaltene Wert für e betrug $4{,}65 \cdot 10^{-10}$ el.-stat. c.g.s., woraus $N = 62{,}4 \cdot 10^{22}$.

Da Radium und seine drei α-strahlenden Zerfallsprodukte von kurzer Lebensdauer gleichviele α-Teilchen aussenden, ergibt sich aus den Messungen von Rutherford und Geiger an *Ra C*, dass 1 g Ra mit diesen Abbausubstanzen im Gleichgewicht $4 \cdot 3{,}4 \cdot 10^{10} = 13{,}6 \cdot 10^{10}$ α-Teilchen emittiert. Im Verein mit den Ergebnissen, die bei der Bestimmung der von einem solchen Präparat in einem gewissen Zeitraum erzeugten Heliummenge erhalten werden, kann hieraus N berechnet werden. Dies dürfte die eleganteste und am meisten hypothesenfreie Methode zur Ermittelung dieser Grösse sein, da sie prinzipiell in der Tat eine direkte Auszählung der in einem gewissen Volumen enthaltenen Moleküle darstellt. Die produzierte Heliummenge mit Präzision zu bestimmen, bereitet jedoch gewisse Schwierigkeiten, weshalb die auf diesem Wege gewonnenen Ergebnisse nicht besonders zuverlässig sind.

1 g Ra im Gleichgewicht mit Emanation, *Ra A* und *Ra C* erzeugt nach Dewar[2] 169 mm^3 Helium im Jahre, also $5{,}32 \cdot 10^{-9}$ ccm in der Sekunde, woraus $N = \frac{13{,}6 \cdot 10^{10}}{5{,}32 \cdot 10^{-9}}\ 22{,}41 \cdot 10^3 = 57{,}3 \cdot 10^{22}$. Die Heliumproduktion von *Ra* allein beträgt nach Boltwood und Rutherford[3] 0,107 mm^3 pro Tag, also $5{,}02 \cdot 10^{-9}$ ccm in der Sekunde, was $N = 61{,}5 \cdot 10^{22}$ ergibt.[4] Die letzteren Forscher haben auch das Dewarsche

[1] Proc. Roy. Soc. A, **81**, 141 (1908). Phys. Zeitschr. **10**, 1 u. 42 (1909).

[2] Proc. Roy. Soc. A, **81**, 280 (1908); **83**, 404 (1910).

[3] Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **120**, Abt. II a, 313 (1911); Phil. Mag. **22**, 586 (1911). Le Radium **8**, 381 (1911). Radioactive substances and their radiations, Cambridge 1913, S. 557.

[4] Die von Boltwood und Rutherford angegebene Zahl der Moleküle pro ccm — Le Radium 8, 386 (1911) — scheint mit einem Rechenfehler behaftet zu sein.

Präparat mit ihrem eigenen Standard verglichen und gefunden, dass Dewars Einheit sich zu ihrer eigenen wie 70 zu 72 verhält. Nach dem Standard von Rutherford und Boltwood umgerechnet, reduziert sich der Wert der Heliumproduktion von Dewar auf 164 cbmm im Jahre, was $N = 58{,}3 \cdot 10^{22}$ ausmacht.

Jüngst hat A. Debierne[1] eine Arbeit über die Heliumproduktion des Poloniums veröffentlicht, in der auch über eine Bestimmung der Zahl der α-Teilchen, die in einer gewissen Zeit von dieser Substanz abgeschleudert werden, berichtet wird. Dabei wurde teils die Szintillationsmethode, teils die Stossionisationsmethode benutzt. Die Messungen ergaben nach Debierne $N = 65 \cdot 10^{22}$, also einen nicht unbeträchtlich grösseren Wert als den durch radioaktive Messungen vorher gefundenen. Dieses Ergebnis ist aber erstens mit einem Rechenfehler behaftet — etwa 2 Prozent zu hoch — und zweitens ist die Berechnung unter der Voraussetzung gemacht, dass die Halbierungskonstante des Poloniums 140 Tage beträgt, statt der von Regener mit grösster Präzision ermittelten und allgemein als sehr genau anerkannten 136 Tage. Wird die Konstante aus Debierne's Versuchsdaten unter Berücksichtigung dieser zwei Umstände berechnet, so ergibt sich $N = 62 \cdot 10^{22}$.

Auch auf Grund der Zerfallskonstante des Radiums ist es möglich, eine Ermittelung von N durchzuführen. Diese Konstante gibt den Teil eines Ra-Präparats an, der in einer Sekunde zerfällt. Das Atomgewicht des Radiums ist 226, dasjenige des Heliums 4, der Anteil des verwandelten Radiums, der aus Helium besteht, ist also $\frac{4}{226}$ der Zerfallskonstante. Wird diese Grösse mit $3{,}4 \cdot 10^{10}$ dividiert, so erhält man die Masse eines Heliumatoms, die mit N multipliziert die Masse eines Mols von Helium, also 4 g, ausmacht. Es ist daher: $N \cdot \frac{4}{226} \cdot \frac{1{,}26 \cdot 10^{-11}}{3{,}4 \cdot 10^{10}} = 4$, woraus $N = 61{,}0 \cdot 10^{22}$, wenn die von Stefan Meyer[2] neulich mit grosser Genauigkeit gemessene Zerfallskonstante des Radiums, $\lambda = 1{,}26 \cdot 10^{-11}\ {}^1/_{\text{Sek.}}$, dieser Berechnung zugrunde gelegt wird.

Die auf der Wärmeentwicklung radioaktiver Substanzen beruhende

[1] Ann. de Phys. [9] II, 428 (1914).
[2] Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **122**, Abt. II a, 1085 (1913).

Methode zur Bestimmung der Avogadroschen Konstante dürfte nach den neulich gemachten Untersuchungen von Rutherford und Robinson[1] als sehr unsicher zu betrachten sein. Die mangelhafte Übereinstimmung zwischen einerseits dem experimentell gemessenen Wärmeeffekt und andererseits dem Betrag der kinetischen Energie der α-Partikeln, die aus experimentell sehr sorgfältig bestimmten Daten berechnet werden kann, zeigt nach den erwähnten Forschern, dass die beobachtete Wärmeentwicklung auch auf andere Ursachen als auf die kinetische Energie der Partikeln zurückgeführt werden muss.

Wenn auch ein jeder der durch Untersuchungen an radioaktiven Substanzen gewonnenen Werte der Avogadroschen Konstante hinsichtlich seiner Genauigkeit noch von den auf einem anderen Wege erhaltenen übertroffen wird, müssen sie doch der gegenseitigen guten Übereinstimmung wegen als sehr zuverlässig angesehen werden. Berücksichtigt man diesen Umstand, so dürfte aus den in den letzten Jahren auf diesem Gebiet gewonnenen Ergebnissen als zweifellos hervorgehen, dass N von $60 \cdot 10^{22}$ höchstens um einige wenige Einheiten verschieden ist. Die in der neuesten Zeit gemachten gewaltigen Fortschritte der experimentellen Radiumforschung lassen auch hoffen, dass die fragliche Konstante späterhin mit noch grösserer Präzision auf diesem Wege festgestellt werden wird.

III. Die Nebelmethode von J. J. Thomson und die Tropfenmethode von Millikan und Ehrenhaft.

Nach der Nebelmethode sind die ersten Messungen des elektrischen Elementarquantums ausgeführt worden.[2]

Die Hauptprinzipien derselben sind die folgenden. Die Tropfen eines auf die eine oder andere Weise erzeugten Flüssigkeitsnebels werden elektrisch geladen (durch Röntgen- oder Radiumstrahlen), wonach die Gesamtladung des Nebels durch Anlegung eines elektrischen Feldes und die Masse desselben bestimmt wird. Aus der Fallgeschwin-

[1] Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **121**, Abt. II a, 1491 (1912); **122**, Abt. II a, 1855 (1913); Phil. Mag. **25**, 312 (1913).

[2] Townsend, Phil. Mag. **45**, 125 (1898); J. J. Thomson, Phil. Mag. **46**, 523 (1898).

digkeit des Nebels ergibt sich nach dem Stokesschen Gesetz die Grösse der Tropfen, die als gleich gross vorausgesetzt werden. Aus den so erhaltenen Daten kann die durchschnittliche Ladung eines Tropfens bestimmt werden.

Diese Methode war ursprünglich mit vielen Fehlerquellen behaftet, und die zuerst gewonnenen Ergebnisse sind ungenau. Im Laufe der Zeit ist sie jedoch erheblich verbessert worden und hat zuletzt ziemlich zuverlässige Werte ergeben. Unter den bedeutsamsten Abänderungen der Methode sind in erster Linie die folgenden zu nennen: J. J. Thomsons[1] Einführung von Radiumpräparaten als Ionisatoren, die Kombination des Gravitationsfeldes mit einem elektrischen Felde (H. A. Wilson[2]) und zuletzt die durch Vergrösserung der Stärke dieses elektrischen Feldes bewirkte Erhöhung der Fallgeschwindigkeit, die zur Beobachtung der letzterwähnten Grösse in möglichst kurzer Zeit von Millikan und Begeman[3] eingeführt wurde.

Die genauesten der auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse dürften die Werte von Millikan und Begeman: $e = 4{,}57 \cdot 10^{-10}$ el.-stat. c.g.s.; $N = 63{,}3 \cdot 10^{22}$ (nachträglich von Millikan[4] korrigiert), Lattey:[5] $e = 4{,}66 \cdot 10^{-10}$; $N = 62{,}1 \cdot 10^{22}$ und Begeman:[6] $4{,}65 \cdot 10^{-10} < e < 4{,}69 \cdot 10^{-10}$; $61{,}8 \cdot 10^{22} < N < 62.4 \cdot 10^{22}$ sein.

Ein grosser Vorteil der Nebelmethode besteht darin, dass sie einen einfachen und deutlichen Beweis für die atomistische Struktur der Elektrizität liefert, indem sich bei Anlegung des Spannungsfeldes die ursprünglich einheitliche Wolke in diskrete Teile entsprechend der verschiedenen Ladung der Tropfen zerlegt. Zur Präzisionsbestimmung des elektrischen Elementarquantums eignet sie sich jedoch nicht. Die Grenze zwischen dem Nebel und dem freien Raum ist ziemlich unscharf, und was noch schlimmer ist, die Tropfengrösse ist infolge der Verdunstung nicht ganz konstant.

Es war daher ein grosser Fortschritt, als Ehrenhaft[7] und Milli-

[1] Phil. Mag. **5**, 346 (1903).
[2] Phil. Mag. **5**, 429 (1903).
[3] Phys. Rev. **36**, 198 (1908).
[4] Phil. Mag. **19**, 216 (1910).
[5] Phil. Mag. **18**, 28 (1909).
[6] Phys. Rev. **30**, 131 (1910).
[7] Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **119**, Abt. II a, 815 (1910); **123**, Abt. II a, 1 (1914). Phys. Zeitschr., **11**, 619 u. 940 (1910); **12**, 94 u. 261 (1911).

KAN[1] die Methode dahin änderten, statt eines Nebels einzelne Tropfen zu beobachten. Es wurde auch allgemein sofort erkannt, dass man auf diesem Wege zu einer genauen Ermittelung des Elementarquantums gelangen könne, und trotzdem EHRENHAFT und MILLIKAN erst vor kurzem diese Methode zum ersten Mal angaben, sind schon eine überaus grosse Menge Untersuchungen nach derselben ausgeführt worden. Dazu haben auch die Ergebnisse von EHRENHAFT beigetragen, nach denen dieser Forscher den Schluss für berechtigt ansieht, dass die Elektrizität in viel kleineren Quantitäten auftreten kann als den bisher als unteilbar betrachteten Beträgen, $e = 4—5 \cdot 10^{-10}$ el.-stat. c.g.s. Eine Beschreibung der lebhaften Diskussion, die diese Behauptung hervorgerufen hat, fällt ausserhalb des Rahmens dieser Abhandlung, um so mehr als EHRENHAFT[2] in einer neulich erschienenen Mitteilung nicht bestreitet, dass die Elektrizität quantenhaft auftreten kann, und es als bewiesen angesehen werden muss, dass die Werte dieser Quanta mit den in weit verschiedener Weise erhaltenen identisch sind.

Von MILLIKAN[3] ist diese Methode zu einer überaus genauen Bestimmung von e entwickelt worden, und es soll daher im folgenden eine kurze Beschreibung seiner mit den letzten Verbesserungen versehenen Messungen gegeben werden.

Zwischen die Platten eines von einem Thermostat umgebenen elektrischen Kondensators wird durch Zuleitung ein in einem trockenen Gas erzeugter Nebel aus Öltröpfchen mittels eines Zerstäubers eingeführt. Die schwereren Tropfen sinken zu Boden, und bei Anlegung eines elektrischen Feldes werden die leichteren Teilchen nach oben getrieben. In dem Raum zwischen den Kondensatorplatten bleiben dadurch zuletzt nur einzelne Teilchen zurück von einer solchen Ladung und Grösse, dass die auf sie wirkende elektrische Kraft die Gravitation gerade aufhebt. Sie werden durch eine Bogenlampe beleuchtet, und die wie helle Sternchen auf einem dunkeln Hintergrund hervortretenden Tropfen werden mit einem Fernrohr beobachtet.

Mit einem HIPPschen Chronoskop wird die Fallgeschwindigkeit

---

[1] Phil. Mag. **19**, 209 (1910); Phys. Rev. **31**, 92 (1910); Phys. Zeitschr. **11**, 1097 (1910); Le Radium **7**, 345 (1910); Science **32**, 436 (1910); Phys. Rev. **32**, 349 (1911).

[2] Phys. Rev., Vol. II, No. 2, August (1913).

[3] Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **123**, Abt. II a, 57 (1914).

eines Teilchens gemessen; durch Anlegung eines passenden elektrischen Feldes wird es zum Steigen gebracht, wobei die Steiggeschwindigkeit gemessen wird, und so können durch wechselndes Steigen und Fallen an einem und demselben Tropfen während mehrerer Stunden Beobachtungen ausgeführt werden. Die Abhängigkeit der Tropfenbewegung von seiner Masse und Ladung wird in dieser Weise mit überaus grosser Genauigkeit ermittelt. Durch Beleuchtung der Luft, in der die Tropfen schweben, mit Röntgenstrahlen wird diese ionisiert, und es geschieht dann oft, dass die beobachteten Teilchen sprungweise ihre Ladung ändern. Es ist dies ein deutlicher Beweis für den quantenhaften Charakter der Elektrizität, und gleichzeitig wird dadurch die Möglichkeit gegeben, Messungen an Tropfen von derselben Grösse, aber von verschiedener Ladung zu bewerkstelligen.

Es würde zu weit führen, eine vollständige Beschreibung davon zu geben, wie Millikan in der letzten seiner schönen Untersuchungen die Unsicherheiten der Methode beseitigt hat, sondern es soll im folgenden nur die theoretische Grundlage derselben kurz besprochen werden. Die Ladungen der Tropfen würden, wenn das Stokessche Gesetz für ihre Bewegung gültig wäre, sich nach der folgenden Formel berechnen lassen:

$$e_n = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{9\eta}{2}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{g(\sigma-\varrho)}\right)^{1/2} \frac{(v_1+v_2)\, v_1^{1/2}}{F},$$

in der η die innere Reibung der Luft, σ die Dichte des Öls, ϱ die Dichte der Luft, v_1 die Fallgeschwindigkeit im Gravitationsfeld und v_2 die Steiggeschwindigkeit unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes von der Stärke F bezeichnet. Wäre das Stokessche Gesetz gültig, so würde sich e als der grösste gemeinsame Divisor der Werte von e_n herausstellen. Die Tatsache, dass sich auf diese Weise keine Konstante hat herausfinden lassen, deutet jedoch darauf hin, dass das Stokessche Gesetz, wonach der Durchmesser der Tropfen dieselbe Grössenordnung wie die mittlere freie Weglänge der Moleküle aufweist, in dem Falle seine Gültigkeit nicht bewährt, und es wird von Millikan die folgende Korrektion dieses Gesetzes eingeführt, zu der auch Cunningham[1] durch theoretische Erörterung gelangt ist:

[1] Proc. Roy. Soc. **83**, 357 (1910).

$$v_1 = \frac{2}{9}\frac{g a^2 (\sigma - \varrho)}{\eta}\left\{1 + A\frac{l}{a}\right\},$$

wenn die Form des Gesetzes für einen im Erdfeld fallenden Tropfen benutzt wird, l die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle, a den Tropfenhalbmesser und A eine Konstante bedeuten.

Die Konstante A, die nach Cunningham von der Fraktion der Stösse der Moleküle auf den sich in einem Gas bewegenden Körper, die elastisch verlaufen, abhängig ist und daher für Tropfen von verschiedenen Substanzen nicht gleich gross sein dürfte, ist von Millikan für Öltropfen in Luft zu 0,874 empirisch festgestellt worden. Auf Grund eines grossen Untersuchungsmaterials findet er unter Benutzung der korrigierten Formel $e = 4{,}774 \cdot 10^{-10}$ el.-stat. c.g.s., woraus $N = 60{,}62 \cdot 10^{22}$, dessen Fehler er auf höchstens 0,2 Proz. schätzt. Diese Werte dürften ohne Zweifel die zur Zeit zuverlässigsten sein.

Gegen die Bestimmungen von Millikan sind seitens Perrin[1] Einwände gemacht worden, die indessen durch die Ergebnisse späterer Untersuchungen erledigt wurden. Das Stokessche Gesetz, korrigiert oder nicht, gilt nach Perrin nur für starre Kugeln, in flüssigen Tropfen müssen durch ihre Reibung gegen die Flüssigkeit, in der sie sich bewegen, Strömungen in ihrem Inneren veranlasst werden, wodurch der Reibungswiderstand herabgesetzt wird. Die hieraus zu erwartende Korrektion dürfte bei der Bewegung eines Tropfens in einer Flüssigkeit recht beträchtlich, in einem Gas aber unbedeutend sein. Durch eine theoretische Arbeit von Boussinesq[2] und eine Experimentaluntersuchung von I. Nordlund[3] wurde jedoch gezeigt, dass das Stokessche Gesetz auch für flüssige Tropfen seine volle Gültigkeit besitzt, und da ihre Erörterungen für die Bewegung derselben im flüssigen Medium gelten, muss dieses Gesetz um so mehr für den in einem Gas entstehenden Reibungswiderstand gelten. Perrin scheint bei seinem Einwand den Einfluss der Oberflächenspannung nicht beachtet zu haben.

J. Roux,[4] der auf Perrins Anregung nach dem Millikanschen Verfahren eine Untersuchung über die Ladung von Schwefel- und Öltropfen

[1] Les Atomes, Paris 1913, S. 249.

[2] Ann. Chim. Phys. [8] **29**, 349 (1913).

[3] Ark. f. Matematik usw. utg. af K. Svenska Vetenskapsakad., Bd. **9**, N:o 13 (1913).

[4] Ann. Chim. Phys. [8] **29**, 69 (1913).

ausführte, hat die Fallgeschwindigkeit derselben nicht nur in einem Gas, sondern auch in einer Flüssigkeit (Xylol) ermittelt. Da in dem letzteren Medium das Stokessche Gesetz gültig ist, konnte so die Teilchengrösse genau festgestellt werden, und er hoffte hieraus auch die in Gasen anzubringende Korrektion desselben genau bestimmen zu können. Für die Konstante A (Schwefeltropfen in Luft) fand er den Wert 1,6, und e betrug nach seinen Messungen $4{,}17 \cdot 10^{-10}$ el.-stat. c.g.s., woraus $N = 69 \cdot 10^{22}$.

Diese Werte weichen von den Millikanschen erheblich ab. Von J. J. Lee[1] ist jedoch neuerdings eine treffende Kritik der Rouxschen Versuche mitgeteilt worden, in der die Aufmerksamkeit darauf gelenkt wird, dass ihre Genauigkeit nicht so gross ist, dass nicht der mögliche Fehler dieselbe Grösse wie die ganze an dem Stokesschen Gesetz anzubringende Korrektion erreichen kann. Roux's Untersuchungsmaterial ist auch gar zu geringfügig, als dass seine Ergebnisse hinsichtlich der Zuverlässigkeit einen Vergleich mit denjenigen von Millikan vertragen können.

Regener[2] hat auf Grund einiger nach der Millikanschen Methode ausgeführten Messungen $e = 4{,}84 \cdot 10^{-10}$ el.-stat. c.g.s.; $N = 59{,}8 \cdot 10^{22}$ gefunden. Ähnliche Bestimmungen wurden auch von Przibram,[3] E. Weiss,[4] A. Mayer[5] und M. Vogl[6] ausgeführt; sie beziehen sich aber auf Systeme mit viel verwickelteren Eigenschaften als die Öltropfensysteme von Millikan, und ihre Ergebnisse dürften daher ziemlich ungenau sein.

A. Schidlof und J. Murzynowska[7] haben nach der Methode von Millikan an Olivenöltropfen $A = 0{,}873$, $e = 4{,}738 \cdot 10^{-10}$ el.-stat. c.s.g. und $N = 61{,}1 \cdot 10^{22}$, also mit den Millikanschen fast identische Resultate gefunden.

---

[1] Phys. Rev., Vol. IV, No. 5, November (1914).

[2] Phys. Zeitschr. **12**, 135 (1911).

[3] Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **119**, Abt. II a, 869 u. 1719 (1910); **120**, Abt. II a, 49 u. 639 (1911); Phys. Zeitschr. **11**, 630 (1910); **12**, 62 u. 260 (1911); **13**, 106 (1912).

[4] Phys. Zeitschr. **12**, 630 (1911). Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **120**, Abt. II a, 1021 (1911).

[5] Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **121**, Abt. II a, 1097 (1912).

[6] Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **122**, Abt. II a, 1885 (1913).

[7] Compt. rend. **156**, 304 (1913).

Vor kurzem ist eine Arbeit von Lee[1] erschienen, in der eine Anwendung des Millikanschen Verfahrens auf durch Zerstäubung einer Schellack-Alkohollösung in Luft erzeugte feste Schellackkügelchen beschrieben wird. Das Resultat ist $e = 4{,}764 \cdot 10^{-10}$ el.-stat. c.g.s., $N = 60{,}7 \cdot 10^{22}$.

IV. Ermittelung der Konstante auf Grund der Planckschen Theorie der Wärmestrahlung.

Gemäss dieser Theorie ist:

$$N = \frac{48\,\pi\,\alpha\,R}{a\,c_2^3},$$

wo $\alpha = 1{,}0823$, R die Gaskonstante $(83{,}19 \cdot 10^6)$ und a und c_2 aus den experimentell festgestellten Konstanten der gewöhnlichen Strahlungsgesetze erhalten werden können — a nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz für die Abhängigkeit der schwarzen Gesamtstrahlung von der Temperatur und c_2 nach dem Wienschen Verschiebungsgesetz. a ist nach W. Westphal[2] $7{,}39 \cdot 10^{-15}$, und die neuesten Messungen der deutschen physikalisch-technischen Reichsanstalt haben für c_2 den Wert 1,436 cm.grad ergeben, was $N = 62{,}0 \cdot 10^{22}$ ergibt.[3] Nach Coblentz[4] beträgt c_2 1,4456 cm.grad, woraus $N = 60{,}8 \cdot 10^{22}$.

V. Bestimmung der Konstante durch das Studium der Brownschen Bewegung.

Obwohl schon vor etwa vierzig Jahren die Vermutung ausgesprochen wurde, dass die von dem englischen Botaniker Robert Brown 1827 entdeckte Eigenbewegung der in einer Flüssigkeit suspendierten Körperchen von den Stössen der sie umgebenden Moleküle hervorgerufen wird, hat man sie erst in den letzten zehn Jahren durch experimentelle Untersuchungen bestätigt.

---

[1] A. a. O.

[2] Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 987 (1912).

[3] Max Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, 2. Aufl., Leipzig, 1913, S. 166.

[4] Journal of the Washington Academy of Sciences, Vol. 3, 178, April, 1913

Die Arbeiten von The Svedberg[1] (1906) und Seddig[2] (1908) können als erste Indizien für die Richtigkeit dieser Auffassung der Brownschen Bewegung angesehen werden, da durch sie die Abhängigkeit derselben von der inneren Reibung des Suspensionsmittels bzw. der Temperatur als mit der nach der molekularkinetischen Erklärung des Phänomens zu erwartenden in Übereinstimmung stehend dargetan wurde.

Ein endgültiger Beweis wurde jedoch erst durch die Arbeiten erbracht, die darauf abzielten, den Zusammenhang zwischen der Eigenbewegung eines Teilchens und seiner Grösse festzustellen. Unter diesen sind in erster Linie die berühmten Untersuchungen von Jean Perrin[3] zu nennen, über welche, da des Verfassers eigene weiter unten beschriebene Experimentalstudien auf diesem Gebiet mit denselben in engstem Zusammenhang stehen, etwas eingehender berichtet werden soll.

Die wichtigsten der Perrinschen Bestimmungen sind auf den genialen Kunstgriff begründet, die translatorische kinetische Energie eines in einer Flüssigkeit in Brownscher Bewegung befindlichen Teilchens mit dem Betrag am potentieller Energie zu vergleichen, der es infolge seiner Schwere in Relation zu einer Horizontalebene besitzt. Diese Grösse kann aus relativ leicht zu erhaltenden Daten ermittelt werden, und es wird dadurch nach dem Perrinschen Verfahren möglich, ein Mass der kinetischen Energie eines Teilchens zu finden.

Wenn die Brownsche Bewegung einen molekularkinetischen Ursprung hat, ist es sehr wahrscheinlich, dass das Maxwell-Boltzmannsche Gesetz von der gleichen Verteilung der Energie für die Teilchen gültig ist. Der Betrag der kinetischen Energie eines Teilchens sollte demnach gemäss der kinetischen Gastheorie $\frac{3}{2}\frac{RT}{N}$ sein, wenn R die Gaskonstante und T die Temperatur bedeuten. Wird dieser Ausdruck auf den Betrag der kinetischen Energie eines Teilchens in einer kol-

[1] Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 909 (1906). Ark. f. kemi usw. utg. af K. Svenska Vetenskapsakad., Bd. **2**, N:o 29 u. 34 (1907). Studien zur Lehre von den kolloiden Lösungen. Nova acta reg. soc. sc. Upsaliensis, ser. 4, vol. 2, Nr. 1, Uppsala 1907.

[2] Sitzungsber. Ges. Naturw. Marburg 1907, S. 182.

[3] Compt. rend. **146**, 967 (1908); **147**, 475, 530, 594 (1908); **152**, 1380, 1569 (1911). Ann. Chim. Phys. [8], **18**, 5 (1909). Die Brownsche Bewegung und die wahre Existenz der Moleküle, Dresden 1910. La théorie du rayonnement et les quanta, Paris 1912, S. 153—253. Les Atomes, Paris 1913. Die Atome (Übersetzt von Lottermoser), Dresden und Leipzig 1914.

loiden Lösung bezogen, und stellt es sich heraus, dass der so erhaltene Wert von N mit dem in anderer Weise gefundenen identisch ist, so ist damit ein unzweideutiger Beweis für die Richtigkeit der molekularkinetischen Erklärung des Brownschen Phänomens gegeben.

Geht man von der Gültigkeit des erwähnten Äquipartitionsgesetzes aus, so ist dadurch auch eine Methode gegeben, die Avogadrosche Konstante durch Untersuchung der Brownschen Bewegung zu bestimmen. Diese Ermittelung schliesst jedoch, was besonders betont werden muss, solange die Gültigkeit der Maxwell-Boltzmannschen Regel für suspendierte Teilchen nicht bewiesen worden ist, eine Annahme in sich ein, und die so erhaltenen Werte von N stehen daher hinter den nach einigen der oben beschriebenen Methoden gefundenen an Zuverlässigkeit ein wenig zurück. Wäre z. B. ein Wert der ersterwähnten Art von den letzteren wenn auch nur um einige Prozente verschieden, so kann man nie behaupten, dass er genauer ist, wie sorgfältig die experimentelle Ausgestaltung der Methode auch sein mag, da man nicht weiss, ob die Abweichung der Nichtgültigkeit der erwähnten Äquipartitionsregel zuzuschreiben ist. Erst bei völliger Übereinstimmung des durch das Studium der Brownschen Bewegung gefundenen Wertes der Avogadroschen Konstante mit den auf anderen Wegen erhaltenen kann man jenen Wert als ganz zuverlässig betrachten.

Wenn ein Kolloid in Ruhe gelassen wird, sinken seine Teilchen zu Boden. Infolge der Brownschen Bewegung bleiben sie jedoch nicht auf dem Boden liegen, sondern es stellt sich nach hinreichender Zeit ein Gleichgewicht zwischen der durch diese Bewegung bewirkten Diffusion und der Fallbewegung ein, dessen analytischen Ausdruck für ein gleichförmiges Kolloid Perrin mit Hilfe des Begriffes des osmotischen Drucks in einfacher Weise hergeleitet hat, nachdem er schon vorher durch Wahrscheinlichkeitsrechnung von A. Einstein[1] gefunden worden war. Er lautet in der Form, die Perrin zur Berechnung von N benutzte:

$$\frac{RT}{N} ln \frac{n_0}{n} = \varphi g (\Delta - \delta) h ,$$

[1] Ann. d. Phys. [4] **19**, 371 (1906).

wo n_0 die Zahl der Teilchen pro Volumeinheit in der Bodenschicht,
n die Zahl der Teilchen pro Volumeinheit in der Höhe h,
φ das Teilchenvolumen,
Δ das spez. Gew. der dispersen Phase,
δ » » » des Dispersionsmittels und
g die Beschleunigung der Schwere bedeuten.

Als Beobachtungsmaterial wählte Perrin Suspensionen von Gummigutt oder Mastix. Sie enthielten anfänglich Teilchen von verschiedener Grösse; durch wiederholtes Zentrifugieren derselben während einer bestimmten Zeit und mit einer gewissen Geschwindigkeit und Abgiessen der über dem Bodensatz stehenden Lösung wurden jedoch die Teilchen, deren Volumen kleiner als ein gewisses war, hinweggeschafft und dann zuletzt durch eine letzte Zentrifugierung während einer etwas verkürzten Zeit die grösseren Teilchen hinweggetrieben, so dass zuletzt im Dekantat ein Kolloid von praktisch gleich grossen Teilchen vorhanden war.

Die Dichte der suspendierten Körnchen wurde auf verschiedene Weise bestimmt, teils durch Austrocknen der Emulsionen im Trockenschrank und Messung der Dichte des entstandenen Harzglases nach der Schwebemethode von Retgers (Zusatz von Bromkalium), teils durch Anwendung der Retgersschen Methode direkt auf die Emulsion, wo die Neigung der Teilchen zum Sinken oder Steigen in der Zentrifuge untersucht wurde, teils auch durch ein pyknometrisches Verfahren. Die verschiedenen Methoden ergaben gut übereinstimmende Resultate.

Der Teilchendurchmesser wurde ebenfalls auf verschiedenen Wegen ermittelt, teils durch Messung der Fallgeschwindigkeit der Teilchen in einem kapillaren Rohr, woraus der Teilchenradius mit Hilfe des Stokesschen Gesetzes berechnet werden konnte, teils durch Auszählung der zu einem gewissen bekannten Volumen der Emulsion gehörenden Teilchen, die durch schwaches Ansäuern der Lösung zum Anhaften an den Wänden des Präparats gebracht worden waren, welche Zahl im Verein mit dem bekannten Gehalt der Emulsion an Harz zur Ermittelung des Teilchenvolumens diente, teils konnte die Länge einer gewissen Zahl an geradlinig aneinander gereihten und an der Wand einer mikroskopischen Kammer abgesetzten Teilchen direkt gemessen werden. Die Resultate dieser Messungen stimmten mit einander sehr gut überein,

wodurch auch ein Beweis für die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes für kleinere, sphärische Körper erbracht wurde.

Zur Ermittelung der Teilchenverteilung beim Sedimentationsgleichgewicht wurden Emulsionsproben in mikroskopische Kammern eingeschlossen und nach eingetretenem Gleichgewicht mikroskopisch untersucht. Mit Hilfe der Mikrometerschraube des Mikroskops wurde auf Schichten in bekanntem Abstand von einander eingestellt, und durch Zählung der durch eine passende Okularblende (durch die höchstens 5 oder 6 Teilchen gleichzeitig gesehen werden konnten) beobachteten Teilchen — eine Zählung, die so oft wiederholt wurde, dass sie einen zuverlässigen Mittelwert ergab — wurde die Abhängigkeit der Teilchenkonzentration von der Höhe festgestellt. Bei diesen Bestimmungen wurde auch für Emulsionen mit grösseren Teilchen eine Methode mit wiederholten photographischen Aufnahmen benutzt. Durch diese Untersuchungen fand Perrin, dass die Teilchenkonzentration, ganz wie es die oben mitgeteilte Formel fordert, eine exponentiale Funktion der Höhe ist.

Die in der oben mitgeteilten Formel enthaltenen Grössen wurden von Perrin und seinen Schülern (Bjerrum, Dabrowski, Bruhat u. a.) innerhalb weiter Grenzen variiert. So wurden Emulsionen von weit verschiedener Teilchengrösse (Volumvariation 1 bis 50), von verschiedenen dispersen Phasen (Gummigutt und Mastix), von verschiedenen Dispersionsmitteln (Zusatz von Glyzerin, sogar in so grosser Quantität, dass $\Delta - \delta < 0$) und bei weit verschiedener Temperatur untersucht.

Bei der Einsetzung der experimentellen Daten in die Formel wurden für N Werte zwischen $65 . 10^{22}$ und $72 . 10^{22}$ gefunden, und als den zuverlässigsten derselben gibt Perrin $N = 68{,}2 . 10^{22}$ an.

In der letzten Zeit hat Perrin[1] das Sedimentationsgleichgewicht gleichförmiger Sole bei so hohen Konzentrationen, dass die Volumina der Teilchen und die zwischen ihnen wirkenden Zentralkräfte die Teilchenverteilung beeinflussen, theoretisch erörtert und eine Formel, die eine Prüfung der van der Waalschen Zustandsgleichung für Kolloide gestattet, aufgestellt. Die experimentelle Untersuchung dieses Problems wurde dann von R. Constantin[2] ausgeführt, der die Verteilung der

[1] Compt. rend. **158**, 1168 (1914).
[2] Compt. rend. **158**, 1171 (1914).

Teilchen eines gleichförmigen Gummiguttsols gemäss der Perrinschen Methode feststellte. Seine Messungen erwiesen die Brauchbarkeit der van der Waalschen Gleichung innerhalb eines beträchtlichen Konzentrationsgebiets, und der mit Hilfe dieser Gleichung aus den Versuchsdaten berechnete Wert von N betrug $60 . 10^{22}$.

A. Einstein[1] und M. v. Smoluchowski[2] haben die Brownsche Bewegung theoretisch erörtert, und ihre Ergebnisse sind für die Erforschung dieser Erscheinung von grosser Wichtigkeit. Sie haben u. a. folgende Formel aufgestellt:

$$\Delta_x^2 = \frac{RT}{N} \frac{2}{f} t,$$

wo Δ_x^2 das mittlere Quadrat der Verschiebungen der Teilchen während der Zeit t in der Richtung der x-Achse und f den Reibungswiderstand bedeuten, welche Formel für den Fall, dass das Stokessche Gesetz,

$$f = 6 \pi \eta P,$$

gültig ist, in den Ausdruck:

$$\Delta_x^2 = \frac{RT}{N} \frac{1}{3 \pi \eta P} t$$

übergeht, wo η die innere Reibung des Dispersionsmittels und P den Teilchenhalbmesser bezeichnen.

Von der grossen Menge Untersuchungen, die zur Prüfung dieser Formel ausgeführt wurden, werden im folgenden nur diejenigen erwähnt, die auf eine Bestimmung von N abgezielt haben.

Auch diesen Weg, die Avogadrosche Konstante durch Messung der translatorischen Brownschen Bewegung zu ermitteln, hat Perrin[3] eingeschlagen.

Die Bewegungen der Teilchen in den durch fraktionierte Zentrifugierung gleichförmig gemachten Emulsionen wurden von Perrin und seinen Schülern Chaudesaigues, Bjerrum und Dabrowski im Mikroskop direkt beobachtet und die Lage der Teilchen in äquidistanten Zeit-

[1] Ann. d. Phys. [4], **17**, 549 (1905); **19**, 371 (1906); **22**, 569 (1907).

[2] Bull. de l'acad. de Cracovie, Cl. sc. math. et nat. 1906, S. 577. Ann. d. Phys. [4], **21**, 756 (1906).

[3] A. a. O.

punkten unter Verwendung eines Zeichenapparates notiert. Aus dem so erhaltenen Werte von Δ_x^2 und aus dem in oben beschriebener Weise ermittelten Teilchenhalbmesser konnte mit Hilfe der erwähnten Gleichung N berechnet werden. Auch bei grosser Variation der inneren Reibung des Dispersionsmittels (Zusätze von Zucker, Harnstoff und Glyzerin) und der Grösse der Teilchen stimmten die Ergebnisse innerhalb etwa 50 Prozent des niedrigsten Wertes überein. Als wahrscheinlichsten Wert gibt Perrin $N = 68{,}8 \cdot 10^{22}$ an, was mit dem durch die Teilchenverteilung beim Sedimentationsgleichgewicht erhaltenen in gutem Einklang steht.

Mittelst der von Einstein[1] für die Rotationsbewegung eines in einer Flüssigkeit suspendierten sphärischen Körperchens angegebenen Formel:

$$\omega^2 = \frac{RT}{N} \frac{1}{4\pi\eta P^3} t,$$

wo ω^2 das mittlere Quadrat der Rotation eines Teilchens um eine Achse während der Zeit t bedeutet, ist es auch Perrin gelungen, eine Bestimmung von N durchzuführen. Seine diesbezüglichen Messungen wurden an grösseren, in konzentrierten Harnstofflösungen suspendierten Gummiguttoder Mastixkügelchen ($P = 6{,}5\ \mu$) vorgenommen, und die Drehungen derselben konnten durch Beobachtungen an in den Kügelchen befindlichen Einschlüssen messend verfolgt werden. Aus diesen Untersuchungen ergab sich $N = 65 \cdot 10^{22}$.

Schliesslich hat auch Brillouin[2] auf Anregung von Perrin die Diffusion der Gummiguttteilchen in einer Perrinschen Emulsion untersucht, indem er den Zuwachs der an den Glaswänden einer mit gleichförmiger Gummiguttsuspension gefüllten, planparallelen Küvette anhaftenden Teilchen beobachtete. Dabei wurde vorausgesetzt, dass alle Teilchen, die diese Wände trafen, sich auch wirklich an denselben festsetzten.

Leider scheint seine theoretische Behandlung des Versuchsmaterials, die auf die Einsteinsche Formel für die Diffusion $\Delta_x^2 = 2Dt$ ($D =$ die Diffusionskonstante) begründet ist, mit einem Fehler behaftet zu sein. Die x-Komponente der mittleren Verschiebung eines Teilchens setzt er nämlich gleich der Quadratwurzel aus dem Mittelwert der Quadrate der

[1] Ann. d. Phys. [4] **19**, 379 (1906).
[2] Ann. Chim. Phys. [8], **27**, 412 (1912).

Lagenänderungen in der Richtung der x-Achse, also gleich Δ_x. Nach bekannten Regeln findet man aber leicht, dass jene Grösse in der Tat $\sqrt{\frac{2}{\pi}}\Delta_x$ ist. Es wird daher entgegen der Behauptung von Perrin und Brillouin durch diese »Vereinfachung» ein keineswegs zu vernachlässigender Fehler eingeführt. Wird der korrekte Ausdruck dieser Verschiebung benutzt, so erhält man aus den Brillouinschen Versuchen für die Avogadrosche Konstante den Wert $44 . 10^{22}$, statt des von ihm ermittelten $69 . 10^{22}$, und die Übereinstimmung seines Ergebnisses mit dem von Perrin in oben beschriebener Weise bestimmten Wert $68{,}5 . 10^{22}$ ist also in der Tat nicht so gut, wie sie scheint.

Unter anderen über die Brownsche Bewegung ausgeführten Untersuchungen, die zu einer Ermittelung von N geführt haben, verdienen in erster Linie die von The Svedberg angestellten Erwähnung. Aus seinen Arbeiten im Jahre 1906, die ohne Kenntnis der Einsteinschen Formeln vorgenommen wurden, und die oben bereits besprochen sind, konnte schon die Grössenordnung dieser Grösse gefolgert werden.

Durch seine Messungen über die Diffusion sehr hochdisperser Goldhydrosole,[1] wobei eine optische Methode zur Ermittelung der Diffusionsgeschwindigkeit benutzt wurde, fand er $N = 58 . 10^{22}$. Die Teilchengrösse der Sole wurde nach der von Zsigmondy angegebenen, auf dem Anwachsen von Goldteilchen in mit Wasserstoffperoxyd versetzter Goldchloridlösung begründeten Keimmethode festgestellt.

Im Verein mit Katsuji Inouye[2] hat er auch ein sinnreiches Verfahren ausgearbeitet, die translatorische Bewegung der Teilchen in kolloiden Lösungen genau zu messen. Dazu wurde das Siedentopf-Zsigmondysche Ultramikroskop und ein besonders konstruierter Zeichenapparat benutzt. Als Versuchsobjekt dienten Goldhydrosole verschiedener Herkunft. Die Messungen an den Solen von höchster Dispersität ergaben für N den Wert $62 . 10^{22}$, welcher nach Svedberg als eine obere Grenze betrachtet werden muss.

---

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. **67** (1909). Ark. f. kemi usw. utg. af K. Svenska Vetenskapsakad., Bd. **3**, N:o 22 (1909); Die Existenz der Moleküle, Leipzig 1912, S. 78—83.

[2] Ark. f. kemi usw. utg. af K. Svenska Vetenskapsakad., Bd. 4, N:o 19 (1911). Die Existenz der Moleküle, Leipzig 1912, S. 123—137.

Bei den bisher besprochenen Untersuchungen sind gleichförmige Sole zur Verwendung gekommen. In den letzten Jahren wurden jedoch mehrere Bestimmungen von N ausgeführt, die auf Beobachtungen einzelner Teilchen begründet sind, und daher als Versuchsobjekt keiner gleichförmigen Sole bedürfen.

Zangger und Böhi[1] beobachteten in einem horizontal umgelegten Mikroskop den Fall von ziemlich grossen Quecksilbertropfen — Radius 2—3 μ — und notierten mit Hilfe einer Okularskala und eines Chronographen die zu gleichen Vertikalfallstrecken gehörenden Horizontalverschiebungen derselben. Da die Lage der Teilchen nicht zu äquidistanten Zeitpunkten ermittelt wurde, gestaltete sich die Verwertung der experimentellen Ergebnisse ein wenig kompliziert. Als Endresultat ihrer Messungen geben sie $N = 61 \cdot 10^{22}$ an, welcher Wert wegen Anwendung der von Nordlund[2] als unrichtig befundenen Rybczynskischen Widerstandsformel[3] (vgl. S. 15) um einige Prozente verringert werden muss.

Ähnliche Versuche hat auch v. Ettenreich[4] angestellt. Nach dem Takt eines Metronoms markiert er die Lage eines in Wasser fallenden Quecksilbertropfens in bestimmten Zeitintervallen, wodurch Δ_x^2 sowohl in der Vertikal-, als auch in der Horizontalrichtung ermittelt werden konnte. Aus den Horizontalverschiebungen ergab sich $N = 77 \cdot 10^{22}$. Merkwürdigerweise fand er, dass die Vertikalverschiebungen einen erheblich grösseren N-Wert ergaben, ein Verhältnis, das noch nicht aufgeklärt ist. Bei Wegfall der von v. Ettenreich benutzten Rybczynskischen Korrektion wird sein Horizontalwert $72 \cdot 10^{22}$.

Nordlund[5] hat nach einem von The Svedberg angegebenen Plan die Messung der Bewegung eines in Wasser fallenden Quecksilberkügelchens durch Anwendung eines kinematographischen Verfahrens sehr geschärft. Seine Versuche wurden mit sehr grosser Sorgfalt ausgeführt. Leider zeigte es sich, dass die Bewegung der Quecksilberteilchen von den Wänden der engen Quarzkammer (Siedentopfs Kardioidultramikroskop), in der die Suspension eingeschlossen war, störend beeinflusst

[1] Untersuchungen zur Kapillar- und Diffusionsanalyse. Diss., Zürich 1911.
[2] A. a. O.
[3] Bull. de l'acad. de Cracovie, Cl. sc. math. et nat. 1911, S. 40.
[4] Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **121**, Abt. II a, 1163 (1912).
[5] Zeitschr. f. phys. Chem. **87**, 40 (1914).

wurde. Unter Heranziehung einiger von Lorentz[1] und Stock[2] abgeleiteten Formeln, die diese Störungen mit in Rechnung zu ziehen gestatteten, konnte Nordlund den Einfluss der Wände unter gewissen Umständen eliminieren, und er fand $N = 59{,}1 \cdot 10^{22}$.

Von Przibram[3] rühren ähnliche Untersuchungen über die Brownsche Bewegung nicht sphärischer Teilchen her. Als Gegenstand seiner Bestimmungen dienten abgetötete Bazillen, und zwar die Ketten von *Bacillus subtilis*, deren Verschiebungen in der Längs- und Querrichtung sowie deren Drehungen er im Kardioidultramikroskop beobachtete. Der Reibungswiderstand der Teilchen wurde wie für ein Rotationsellipsoid berechnet. Unter Berücksichtigung des Einflusses der Wände der mikroskopischen Kammer fand er aus der translatorischen Bewegung in der Längsrichtung $N = 63 \cdot 10^{22}$ und in der Querrichtung $N = 62 \cdot 10^{22}$. In neuester Zeit hat Przibram[4] auch die Rotationsbewegung dieser Teilchen untersucht und, auf Grund besonders angestellter Versuche über den Reibungswiderstand sich drehender stabförmiger Körper, für N den Wert $56 \cdot 10^{22}$ ermittelt.

In Millikans Laboratorium hat H. Fletcher[5] mittelst einer Versuchsmethode, die im grossen und ganzen der von Millikan zur Bestimmung des elektrischen Elementarquantums angewandten Tropfenmethode ähnlich war, die Brownsche Bewegung von in Luft suspendierten Öltropfen gemessen. Nach der von Millikan angegebenen Weise wurden die meisten der anfangs im Kondensator vorhandenen Teilchen entfernt, so dass nur einzelne Tropfen gleichzeitig im Sehfeld beobachtet werden konnten. Durch Heben der Tropfen vermittelst eines elektrischen Feldes konnten beliebig viele Observationen an einem und demselben Tropfen gemacht werden.

Uber den durch die Schwere hervorgerufenen Fall der Tropfen superponieren sich die durch die Brownsche Bewegung verursachten Vertikalverschiebungen. Ist die Fallgeschwindigkeit V und die Brown-

[1] Abhandl. über theor. Physik **1**, 23 (1906).

[2] Bull. de l'acad. de Cracovie, Cl. sc. math. et nat. 1911, S. 18.

[3] Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **121**, Abt. II a, Dezember 1912.

[4] Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **122**, Abt. II a, 1895 (1913).

[5] Phys. Rev. **33**, 81 (1911). Le Radium, **8**, 279 (1911). Phys. Rev., **32**, 251 (1911). Phys. Zeitschr. **12**, 202 (1911). Phys. Rev. Vol. IV, No. 5, November 1914, S. 440.

sche Verschiebung pro Sekunde u, so kann man nach Fletcher die totale Lagenänderuug b in der Zeit t durch den Ausdruck:

$$b = Vt + u\sqrt{t}$$

wiedergeben. b und V können experimentell bestimmt werden, und aus dieser Formel ergibt sich dann für jedes t ein Wert von u. Aus hinreichend vielen Werten der letzteren Grösse lässt sich Δ_x^2 berechnen. Zur Berechnung des Reibungswiderstandes wurde die Stokessche Formel mit der Cunninghamschen Korrektion angewendet. Die neuesten Messungen von Fletcher ergaben $N = 60{,}3 \cdot 10^{22}$.

VI. Tabellarische Übersicht über die wichtigsten Ergebnisse bisheriger Bestimmungen der Avogadroschen Konstante.

		$N \cdot 10^{-22}$
Kinetische Gastheorie	*Innere Reibung und Volumen im kondensierten Zustand* (Loschmidts *Methode*):	
	Quecksilbergas, Perrin (1909)	> 44
	Innere Reibung und die van der Waalssche *Zustandsgleichung:*	
	Luft, van der Waals (1873)	60
	Argon, Perrin (1909)	62
	Helium, Ghose (1909)	62
	Flüssigkeitstheorie:	
	Quecksilber, G. Jäger (1911)	61,2
Radioaktive Messungen	*Die Ladung der α-Teilchen:*	
	Regener (1909)	60,4
	Rutherford und Geiger (1909)	62,4
	Die Heliumproduktion:	
	Dewar (1910)	57,3
	Boltwood und Rutherford (1911) . .	61,5
	Debierne (1914)	64
	Die Zerfallgeschwindigkeit:	
	St. Meyer (1913)	61,0
Nebelmethode	Lattey (1909)	62,1
	Millikan und Begeman (1910)	63,3
	Begeman (1910)	61,8—62,4

		$N.10^{-22}$
Tropfenmethode	Millikan (1913)	60,62
	Roux (1913)	69
	Schidlof und Murzynowska (1913)	61,1
	Lee (1914)	60,7
Plancks Strahlungstheorie	Planck (1913)	62,0
	Coblentz (1913)	60,8
Brownsche Bewegung	*Sedimentationsgleichgewicht:*	
	Perrin (1909)	68,2
	Constantin (1914)	60
	Translationsbewegung:	
	Perrin (1909)	68,5
	Svedberg (1911)	62
	Zangger und Böhi (1911)	61
	von Ettenreich (1912)	72
	Przibram (1912)	62,5
	Nordlund (1914)	59,1
	Fletcher (1914)	60,3
	Diffusion:	
	Svedberg (1909)	58
	L. Brillouin (1912)	44
	Rotationsbewegung:	
	Perrin (1909)	65
	Przibram (1913)	56

KAP. 2.

Eine Bestimmung der Avogadroschen Konstante durch Messungen der Brownschen Bewegung der Teilchen in Gold-, Selen- und Quecksilberhydrosolen.

I. Allgemeines und Theoretisches.

Bei dem Vergleich früherer Zusammenstellungen der Ergebnisse von Bestimmungen der Avogadroschen Konstante, z. B. derjenigen, die Perrin in seinen letzten Arbeiten mitteilt,[1] mit der am Ende des vorigen Kapitels gegebenen tabellarischen Übersicht wird man finden, dass die Forschungsresultate der allerletzten Zeit immer mehr zugunsten eines niedrigeren Werts von N als des von Perrin gefundenen ausgefallen sind. Wenn auch nunmehr ziemlich allgemein anerkannt wird, dass der wahre Wert von N höchstens einige Prozente von $60 . 10^{22}$ verschieden sei, kann man indessen bisweilen noch Arbeiten finden, in denen bei Gebrauch der Avogadroschen Konstante der von Perrin angegebene Wert demjenigen von Millikan gegenüber als etwa gleich zuverlässig angegeben wird.

Wie im vorigen Kapitel auseinandergesetzt wurde, ist dies aus dem Grunde unberechtigt, weil man nicht wissen kann, ob die Abweichung des von Perrin gefundenen Wertes von den übrigen einer eventuellen Nichtgültigkeit des Maxwell-Boltzmannschen Gesetzes von der gleichen Verteilung der Energie für kolloide Systeme zuzuschreiben ist. Vielleicht macht sich diese Abweichung mit wachsender Teilchengrösse immer mehr geltend. Es scheint, als ob die Perrinschen Ver-

[1] La théorie du rayonnement et les quanta, Paris 1912, S. 249. Les Atomes, Paris 1913, S. 289.

suche nicht hinreichend genau gewesen sind, um diese Frage endgültig zu entscheiden.

Die gute Übereinstimmung der N-Werte von Svedberg, Fletcher, Nordlund u. a. mit den auf anderen Wegen gefundenen macht es freilich wahrscheinlich, dass die Abweichung des Perrinschen Wertes trotz allem auf Versuchsfehlern beruht. Da ihre Untersuchungen jedoch nicht darauf gerichtet waren, die Unabhängigkeit der kinetischen Energie eines Teilchens von seiner Masse durch systematische Variation dieser Grösse zu beweisen, und da ihre Ergebnisse mit Ausnahme derjenigen von Fletcher ohne Fehlerberechnung mitgeteilt worden sind und daher einen gewissen Grad von Zufälligkeit besitzen, so glaubte ich, dass es von Interesse sein dürfte, eine Untersuchung über die Brownsche Bewegung auszuführen in der besonderen Absicht, nach einer eventuellen Abhängigkeit des Energiebetrags eines Teilchens von seiner Masse zu suchen. Vielleicht konnte auch dadurch eine genaue Ermittelung der Avogadroschen Konstante erzielt werden.

Bei einer früheren Untersuchung[1] auf diesem Gebiete, die auf die Perrinsche Methode, die Teilchenverteilung bis zum Gleichgewicht sedimentierter, gleichförmiger kolloider Systeme zu bestimmen, begründet war, glaubte ich, eine Unzulässigkeit der Ausdehnung des Gesetzes von der gleichen Verteilung der Energie auf kolloide Systeme konstatieren zu können.

Die Teilchenvolumina der untersuchten Sole wurden bei dieser Untersuchung in üblicher Weise mit Hilfe des Spaltultramikroskops von Siedentopf und Zsigmondy bestimmt. Später fand ich aber, dass bei der Benutzung dieser Methode für Kolloide mit intensiv leuchtenden Teilchen, wie niedrigdisperse Goldsole, die Werte der Teilchengrössen zu niedrig ausfallen müssen. Das im mikroskopischen Sehfeld tatsächlich beleuchtete Volumen ist nämlich viel grösser als das aus der Blendengrösse und aus der durch Einjustierung der Spaltbreite bestimmten Tiefe des Lichtbündels berechnete, da von diesem direkt beleuchteten Gebiet auch benachbarte Teile des Kolloids durch Reflexion erhellt werden. Gewöhnlich wird die Breite des Lichtbündels unter Anwendung verdünnter Fluoreszeinlösung oder eines amikro-

[1] Arkiv f. matematik usw. utg. af K. Svenska Vetenskapsakad., Bd. **9**, N:o 5 (1913).

skopischen Kolloids, also einer homogenen oder scheinbar homogenen Flüssigkeit, einjustiert, und das Lichtbündel ist dann vom unbeleuchteten Teil des Sehfeldes scharf abgegrenzt. Wird aber ein Metallkolloid mit ziemlich grossen Teilchen in die Küvette gegossen, so leuchten freilich diese innerhalb des direkt beleuchteten Gebiets intensiv, erhellen aber auch die Teilchen in ihrer Nachbarschaft und bewirken eine Vergrösserung des beleuchteten Volumens und mithin eine scheinbare Vergrösserung der Teilchenkonzentration.

Dieser Fehler kann sich auf 100 % belaufen, und die Abweichung meiner obenerwähnten Ergebnisse von den bei voller Gültigkeit der Einsteinschen Formel zu erwartenden ist wahrscheinlich ganz und gar dieser Fehlerquelle zuzuschreiben.

Eine genaue Bestimmung der Grösse des gefundenen Fehlers stellte sich wegen der sehr unscharfen Begrenzung des beleuchteten Volumens als unmöglich heraus. Da also das Spaltultramikroskop für die genaue Feststellung der Teilchengrösse der untersuchten Sole sich als unzuverlässig erwies, und da es mir zuerst nicht gelang, eine derartige Messung in anderer Weise auszuführen, zeigte es sich bei der Wiederaufnahme dieser Untersuchungen notwendig, einige Erscheinungen, die über die Teilchengrösse Auskunft geben können, zum Gegenstand der Untersuchung zu machen. Am geeignetsten erschienen hierzu die Diffusion und die Fallgeschwindigkeit der Teilchen.

Später ist es mir wirklich auch gelungen, eine Methode ausfindig zu machen, die die genaue Ermittelung der Teilchengrösse gestattet. Da diese letzteren Untersuchungen den ersteren an Präzision weit überlegen sind, möchte es vielleicht unnötig erscheinen, eine Beschreibung der Diffusionsmessung mitzuteilen. Wenn auch ihre Ergebnisse nicht so genau sind, stellen sie aber doch gewissermassen eine Stütze für die später gefundenen Resultate dar und dürften auch an und für sich von Interesse sein, da ihnen eine prinzipielle Bedeutung zugeschrieben werden muss, zumal das geringe Diffusionsvermögen der Kolloide für die Definition dieses Begriffes grundlegend gewesen ist.

Die Untersuchung zerfällt also in zwei Unterabteilungen:

1. Messungen über die Eigenbewegung und Fallgeschwindigkeit der Teilchen in Selen-, Gold- und Quecksilberhydrosolen ohne direkte Bestimmung ihrer Teilchengrösse;

2. Messungen über die Eigenbewegung und Fallgeschwindigkeit der Teilchen in Goldhydrosolen im Verein mit einer direkten Bestimmung ihrer Teilchengrösse, wobei zur Ermittelung der letzteren Grösse die Zsigmondysche Keimmethode benutzt wurde.

Ehe ich zu einer Beschreibung dieser zwei Untersuchungen übergehe, sollen ihre theoretischen Grundlagen sowie der für sie beide gemeinsame Teil der Versuchsmethode mitgeteilt werden. Die für die verschiedenen Messungsreihen besonderen, experimentellen Anordnungen werden im Zusammenhang mit der Darstellung ihrer Ergebnisse geschildert werden. So wird zum Beispiel eine Prüfung der Zsigmondyschen Keimmethode, die für die zweite Messungsreihe von grösster Bedeutung ist, und die teilweise auf den Ergebnissen der ersten Messungsreihe beruht, im Zusammenhang mit der Beschreibung der zweiten Messungsreihe gegeben werden.

Für die drei Erscheinungen, die Gegenstand der im folgenden beschriebenen Untersuchungen gewesen sind, wurden die nachstehenden Formeln aufgestellt.

Für die Teilchenverteilung eines bis zum Gleichgewicht sedimentierten, gleichförmigen Soles ist nach Einstein[1] und Perrin[2] folgende Gleichung gültig:

$$\frac{RT}{N} ln \frac{n_0}{n} = \varphi (\Delta - \delta) g h,$$

wo R die Konstante der Gase, $83{,}19 \cdot 10^6$,
T die absolute Temperatur des Systemes,
N die Avogadrosche Konstante,
n_0 die Zahl der Teilchen pro Volumeinheit in der Bodenschicht,
n die Zahl der Teilchen pro Volumeinheit in der Höhe h,
φ das Volumen eines Teilchens,
Δ das spez. Gewicht der dispersen Phase,
δ das spez. Gewicht des Dispersionsmittels und
g die Beschleunigung der Schwere
bedeuten.

[1] A. a. O.
[2] A. a. O.

Führen wir für die experimentell bestimmbare Grösse $\frac{1}{h} ln \frac{n_0}{n}$ die Bezeichnung α ein, so haben wir:

$$\frac{RT}{N} \alpha = \varphi (\Delta - \delta) g. \qquad (1)$$

Für die Diffusionsuntersuchungen wurde eine brauchbare Formel durch folgende Uberlegungen erhalten.

Denken wir uns zunächst die Teilchen eines Kolloids längs einer geraden Linie orientiert, und lassen wir sie dann zu einem gewissen Zeitpunkt sich von dieser Linie in einer Ebene nach einer Seite hin frei bewegen, so finden wir durch Anwendung des Gesetzes des Zufalls von Gauss und Laplace und der gewöhnlichen Reflexionsregel leicht, dass für die Teilchenverteilung nach der Zeit τ der folgende Ausdruck gelten muss:

$$\nu = k e^{\frac{-x^2}{2 \Delta_x^2}},$$

wenn ν die Teilchenzahl pro Volumeinheit im senkrechten Abstand x von der Linie, k eine Konstante und Δ_x^2 das mittlere Quadrat der Verschiebungen der Teilchen während der Zeit τ in der Richtung der x-Achse bedeuten.

Wir haben also:

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = e^{\frac{x_2^2 - x_1^2}{2 \Delta_x^2}}$$

oder:

$$2 \Delta_x^2 = \frac{x_2^2 - x_1^2}{ln \frac{\nu_1}{\nu_2}} = \frac{\tau}{\beta},$$

wenn in den Abständen x_1 und x_2 von der geraden Linie die Konzentrationen bzw. ν_1 und ν_2 sind[1] und β die experimentell bestimmbare Grösse $\tau \frac{ln \frac{\nu_1}{\nu_2}}{x_2^2 - x_2^1}$ bedeutet.

[1] Wie ersichtlich, muss x bei ungleichförmiger Teilchenkonzentration in der Ausgangslage von einem und demselben Punkt der geraden Linie aus gemessen werden.

Nun ist nach Einstein, v. Smoluchowski, Langevin u. a.

$$\Delta_x^2 = 2\,D\tau = \frac{2\,R\,T\,\tau}{N f},$$

wo D den Diffusionskoeffizienten und f den Reibungswiderstand eines Teilchens bei der Geschwindigkeit = 1 bezeichnen.

Es ist also:

$$D = \frac{1}{4\,\beta}$$

und:

$$\frac{4\,R\,T}{N f} = \frac{1}{\beta}. \tag{2}$$

Für die Fallgeschwindigkeit γ der Teilchen ist die folgende Gleichung gültig:

$$\gamma = \frac{\varphi\,(\Delta - \delta)\,g}{f}. \tag{3}$$

In den Gleichungen (1), (2) und (3) können alle Grössen ausser N, φ und f experimentell bestimmt werden. Obwohl demnach drei Gleichungen mit drei Unbekannten vorliegen, können trotzdem nicht die Werte der letzteren ermittelt werden, weil (1) durch Kombination von (2) und (3) erhalten wurde. Die Teilchenverteilung (1) drückt ja ein stationäres Gleichgewicht zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit (2) und Fallgeschwindigkeit (3) aus.

Als Resultat der Gleichungen kann also nur eine Identität und zwar die folgende:

$$\gamma = \frac{\alpha}{4\,\beta},$$

erhalten werden, die aber zur Prüfung der experimentellen Ergebnisse dienen kann.

Ist die Teilchengrösse nicht direkt bestimmt worden, so muss folglich, um Auskunft über die unbekannten Grössen zu erhalten, zu den mitgeteilten Gleichungen eine vierte hinzugefügt werden. Ver-

suchsweise kann man die Annahme einer sphärischen Form der Teilchen einführen und sich des Stokesschen Gesetzes:

$$f = 3\pi\eta d$$

bedienen. η bezeichnet in der Formel die Viskosität und d den Teilchendurchmesser. Man kann indessen auch die Gleichheit der kinetischen Energie eines Teilchens mit der eines Moleküls annehmen und den von Millikan[1] sehr sorgfältig bestimmten Wert der Avogadroschen Konstante, $60{,}6 \cdot 10^{22}$, der Bestimmung von f zugrunde legen und diesen Wert mit dem aus dem Stokesschen Gesetz berechneten vergleichen. Dieser letzteren Berechnung mag dann die aus der Teilchenverteilung beim Sedimentationsgleichgewicht erhaltene Auskunft über die Teilchendimensionen zugrunde gelegt werden.

Auf die Ergebnisse der ersten Messungsreihe sind diese beiden Methoden parallel und, wie sich unten zeigen wird, mit Recht angewendet worden, da die gemachten Voraussetzungen innerhalb der Versuchsfehler mit der Wirklichkeit übereinzustimmen scheinen.

Die ersten Untersuchungen wurden an Selen- und Goldhydrosolen ausgeführt. Ihre Gleichförmigkeit, die, wie ersichtlich, eine Bedingung der oben mitgeteilten Formeln ist, dürfte leider nicht als dadurch bewiesen angesehen werden, dass sich die Verteilungskurven der Sole innerhalb der Fehlergrenze als exponential herausstellen, auch nicht wenn sich gleichzeitig der Ausdruck:

$$\nu = k\, e^{\frac{-x^2}{2\Delta_x^2}}$$

für die Diffusion als gültig erweist, da es möglich sein dürfte, eine Exponentialfunktion mit einer Summe derartiger Funktionen innerhalb weiter Bedingungen zu approximieren.[2]

Wenn auch überhaupt ein strenger Beweis für die Gleichförmigkeit der Selensole nicht erbracht werden kann, so zeigt eine Betrachtung

[1] A. a. O.

[2] Vgl. Arkiv f. matematik usw., utg. af K. Svenska Vetenskapsakad., Bd. **9**, N:o 5, 6 (1913).

über ihre Entstehungsart trotzdem, dass sie für den Zweck dieser Untersuchung hinreichend gleichkörnig sein dürften. Bei Reduktion von seleniger Säure mit Hydrazinhydrat, wobei die Konzentration der selenigen Säure und des Hydrazinhydrats innerhalb weiter Grenzen variiert worden ist, habe ich immer Selenhydrosole von demselben Dispersitätsgrad erhalten. Die Teilchengrösse dieser Sole dürfte das Resultat eines Gleichgewichts verschiedener Kräfte sein, und es liegt daher nahe, die Gleichförmigkeit dieser Sole anzunehmen. Die Gleichförmigkeit der Goldsole dürfte auch als sehr wahrscheinlich erscheinen, wenn man bedenkt, dass sie durch Wachsen von gleichmässig verteilten Goldkeimen in übersättigter Goldlösung von gleichmässiger Konzentration entstanden sind.

Betreffs der letzteren Sole sind auch bei Bestimmung der Fallgeschwindigkeit ihrer Teilchen Ergebnisse erhalten worden, die ihre Gleichförmigkeit deutlich erweisen, wie im Zusammenhang mit diesen Messungen unten näher dargelegt werden wird.

II. Versuchsmethodik.

Die Teilchenverteilung beim Sedimentationsgleichgewicht wurde nach einer der Perrinschen ähnlichen Methode bestimmt.

Ein Deckgläschen wurde auf einem Objektträger an drei Kanten mit Pizein festgekittet. Durch Benutzung ausgezogener, gleichdicker Fäden von Pizein konnte eine sehr geradlinige und ebene Begrenzung der mikroskopischen Kammer erzielt werden. An die Öffnung der in dieser Weise entstandenen kapillaren Kammer wurde dann ein Tropfen des zu untersuchenden Sols gebracht, der durch die Kapillarkräfte sofort in die Kammer hineingezogen wurde. Die Öffnung wurde dann mit etwas Vaselin dicht verschlossen.

Bei der ersten mikroskopischen Beobachtung dieser Präparate wurde festgestellt, dass die Teilchen an den Wänden der Kammer anhafteten. Dieser Übelstand wurde aber durch Verdünnung des Sols mit sehr reinem Wasser auf $^1/_{10}$ gänzlich vermieden.

Das Präparat wurde auf dem Tisch eines horizontal umgelegten Mikroskops mit der mit Vaselin verschlossenen Öffnung nach oben befestigt. Bei der Untersuchung wurde ein Leitzsches Mikroskop, Objektiv Zeiss-*F*, Okular Huygens 4-Zeiss und Paraboloidkondensor benutzt.

Die Teilchen sanken in den höherdispersen Solen sehr langsam, und die Präparate wurden daher, um das Eintreten des Gleichgewichts zu beschleunigen, zentrifugiert.

Zu diesem Zweck wurden sie auf der rotierenden Scheibe einer elektrisch betriebenen Zentrifuge mit der Öffnung gegen die Achse hin mittelst Kupferdrähten befestigt. Auch bei ziemlich grosser Umlaufgeschwindigkeit trat keine Koagulation ein. Bei darauffolgender mikroskopischer Beobachtung der Präparate waren in der Flüssigkeit keine freien Teilchen zu sehen, der Pizeinboden leuchtete aber infolge der zusammengepressten Teilchen stark. Nach einigen Minuten fingen diese an, sich frei zu machen, verbreiteten sich allmählich in der Flüssigkeit und waren nach einigen Stunden bis zu einer Höhe von 0,1—1,0 mm, je nach der Teilchengrösse, emporgestiegen.

Nach einigen Tagen wurde die Teilchenverteilung festgestellt. Dass das Gleichgewicht dann erreicht war, ergab der Umstand, dass, wenn dieselbe Bestimmung nach 7-tägigem Stehenlassen des Präparats wiederholt wurde, dasselbe Ergebnis gefunden wurde. Für die Goldsole von geringerem Dispersitätsgrad wurden auch identische Verteilungen teils durch Sedimentieren, teils durch Zentrifugieren und nachheriges Emporsteigen der Teilchen erhalten. Mit Hilfe der Mikrometerschraube des Objekttisches wurde der Höhenunterschied, h, der auf die Teilchenkonzentration hin untersuchten Horizontalschichten bestimmt. Die Konzentrationsbestimmungen wurden immer im gleichen Abstande von der Glaswand meistens in der Mitte des Präparats vorgenommen. Die Dicke der Küvette betrug 20—60 μ.

Bei Bestimmung der Teilchenverteilung wurden für die verschiedenen Konzentrationen zehn verschiedene passende Okularblenden benutzt, durch welche durchschnittlich zwei Teilchen gleichzeitig im Sehfeld beobachtet werden konnten.

Die Durchmesser der von den kreisförmigen Blenden abgegrenzten Gebiete des Präparats wurden teils mit Hilfe einer Okularskala, teils mit einem Objektmikrometer sorgfältig gemessen; zur Ermittelung ihrer relativen Grösse wurden auch verschiedene Objektive benutzt. Die möglichen Fehler in der Ausmessung der Blenden werden unten bei der Besprechung der Fehlerquellen der Methode näher erörtert.

Die wechselnde Grösse der Blenden bewirkt einen Fehler in den

Ergebnissen, der indessen, was mathematisch leicht bewiesen werden kann, sehr unbedeutend ist. Für die grösste derselben, die bei Feststellung des Sedimentationsgleichgewichts nur einmal benutzt wurde — Durchmesser des von der Blende begrenzten Gebietes des Präparats = 20 μ — beläuft sich der Fehler der Konzentrationsbestimmung im ungünstigsten Falle, also für das Sol mit den schwersten Teilchen, kaum auf 0,5 % und ist für die kleineren viel geringer.

Die Versuche wurden unter Verwendung von Bogenlichtbeleuchtung ausgeführt. Als Lichtquelle wurde eine elektrische Handregulierbogenlampe mit horizontaler positiver Kohle für maximal 30 Amp. (von Fuess-Berlin bezogen) angewendet (Stromstärke etwa 20 Amp.). Um eine Erwärmung durch die Bogenlichtbeleuchtung zu verhindern, wurden die Wärmestrahlen in einer dicken Wasserschicht (35 cm) absorbiert. Der Abstand von der Bogenlampe zum Mikroskop betrug etwa 1 m.

Zwischen der Bogenlampe und dem Mikroskop war eine Metallscheibe eingeschaltet, die mittelst eines Elektromotors in Rotation gehalten wurde und mit vier sektoriellen Ausschnitten versehen war. Durch diese Anordnung wurde eine regelmässig intermittente Beleuchtung des Präparats erzielt. Jedesmal, wenn Licht in das Mikroskop einfiel, wurde die Zahl der im Sehfeld beobachteten Teilchen notiert. Für jede Schicht wurden etwa 200 solcher Beobachtungen gemacht und durch ihren Mittelwert die Teilchenkonzentration derselben bestimmt.

Die Temperatur wurde mittelst eines Thermometers von $^1/_{10}°$-Teilung, der in der Nähe des Präparats angebracht war, festgestellt.

Behufs Bestimmung der Diffusion wurden die Teilchen durch kräftige Zentrifugierung des Präparats am Boden zusammengebracht, wodurch eine Orientierung derselben längs einer Geraden erzielt wurde. Das Präparat wurde dann am horizontalen Objekttisch befestigt, und die Teilchen diffundierten von der geraden Pizeinkante in die Flüssigkeit hinaus. Nach einer Zeit τ wurde die Konzentrationsverteilung in oben beschriebener Weise ermittelt, wozu etwa eine halbe Stunde erforderlich war. τ wurde vom Anfang der Diffusion bis Mitte der Beobachtungszeit gerechnet. Für die Ermittelung der Viskosität war eine genaue Temperaturbestimmung von Wichtigkeit. Es war jedoch unmöglich, bei den ersten Untersuchungen die Temperatur ganz konstant zu halten, sie variierte vielmehr bis zu 0,5°. Als Versuchstemperatur

wurde der Mittelwert der in regelmässigen Zeitintervallen beobachteten Temperaturen angenommen.

Die Fallgeschwindigkeit der Teilchen wurde nach zwei verschiedenen Methoden festgestellt.

Für die höherdispersen Sole erwies sich die folgende als am besten geeignet. Ein Präparat wurde wie bei der Bestimmung des Sedimentationsgleichgewichts am Tisch des horizontal umgelegten Mikroskops befestigt und nach einer Zeit t die Konzentrationsverteilung in der Nähe des Bodens, sowie die der nicht sedimentierten Teile des Sols ermittelt. Die Verteilungskurve erhält ein Aussehen wie in Fig. 1.

Fig. 1.

Die gestrichelt gezeichnete Ebene S gibt, wie ersichtlich, ein Mass für die Zahl der sedimentierten Teilchen ab. Durch Division dieser Grösse mit der Konzentration n_0 des nicht sedimentierten Sols wird die Fallstrecke der Teilchen während der Zeit t, d. i. die Fallgeschwindigkeit, erhalten.

Die Zahl der Teilchen, die in der Zeit 1 durch die Einheit einer Ebene senkrecht zur Fallrichtung, z. B. E, nach oben strömen, ist gleich dem Produkt aus dem Konzentrationsgefälle und dem Diffusionskoeffizienten, und diejenigen, die sich unter ähnlichen Bedingungen nach unten bewegen, sind an Zahl gleich dem Produkt aus der Konzentration in dieser Ebene n und der Fallgeschwindigkeit. Die Zunahme der Zahl der unter der Ebene sedimentierten Teilchen kann also folgendermassen ausgedrückt werden:

$$\frac{\partial \int_0^h n\,dh}{\partial t} = D\frac{\partial n}{\partial h} + \gamma n,$$

oder durch Derivation nach h:

$$D\frac{\partial^2 n}{\partial h^2} + \gamma\frac{\partial n}{\partial h} = \frac{\partial n}{\partial t}.$$

Es würde zu weit führen, auf diesen komplizierten Ausdruck eine Ermittelung von S zu begründen, weshalb diese Grösse nur graphisch bestimmt worden ist.

Diese Methode ist leider nicht sehr genau. Es ist unmöglich, einen vollständigen Parallelismus der Küvettenwände zu erreichen, und ein Anhaften der Teilchen am Pizeinboden ist natürlich nicht ausgeschlossen. Jene Fehlerquelle ist von zufälliger Art, diese aber ist systematisch und bewirkt eine scheinbare Verminderung der Fallgeschwindigkeit, um so beträchtlicher, je schwerer die Teilchen sind.

Sehr genau wird aber die Fallgeschwindigkeit in folgender Weise bestimmt. Die Teilchen werden durch Zentrifugieren am Boden des Präparats zusammengebracht, worauf das Präparat mit dem Küvettenboden nach oben im Mikroskop befestigt wird. Die Verschiebung der gesamten Menge der Teilchen, die am besten mit einem schwächeren Mikroskopobjektiv (z. B. Leitz 3) beobachtet wird, wird dann mit einem Okularmikrometer gemessen. Im Mikroskop beobachtet man, wie der Teilchenhaufen von der Pizeinkante hinaus nach oben steigt und sich wie ein Band leuchtender Punkte unter allmählicher Verbreitung weiterbewegt. Der Verschiebung des Maximums der Teilchenkonzentration, dessen Lagebestimmung während der ersten Stunde keine Schwierigkeit bereitet, entspricht, wie ersichtlich, die Fallgeschwindigkeit.

Diese Methode ist natürlich mit grösstem Erfolg für Sole mit schwereren Teilchen anzuwenden.

Es muss zu dieser Methode bemerkt werden, dass bei sehr grossen Konzentrationen und grosser Zentrifugierungsgeschwindigkeit die Teilchen so dicht an einander gepresst wurden, dass der Teilchenhaufen sich wie eine schwere Flüssigkeit verhielt und ganz wie eine derartige über eine Flüssigkeit von geringerer Dichte gelagerte in birnförmigen Schlieren im Präparat heruntersank. Dass es sich hier nicht um eine Koagulation handelte, dürfte aus dem Umstand hervorgehen, dass diese scheinbar zusammenhängenden wolkenähnlichen Bildungen sich in kurzer Zeit auflösten, wonach die Teilchen sich wieder unabhängig von ein-

ander bewegten. Vielleicht dürfte durch ein näheres Studium dieser interessanten Erscheinung Auskunft über die zwischen den Teilchen in einem Kolloid wirkenden Kräfte erhalten werden.

Die Messungen wurden hiervon nicht beeinflusst, weil sie nur bei mässigen Konzentrationen ausgeführt wurden, in denen das erwähnte Phänomen nicht auftrat.

III. Messungen über die Eigenbewegung und Fallgeschwindigkeit der Teilchen in Selen-, Gold- und Quecksilberhydrosolen ohne direkte Bestimmung ihrer Teilchengrösse.

1. Bestimmungen an einem Selenhydrosol.

100 ccm einer Lösung, die $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter seleniger Säure enthielt, wurden mit 1 ccm Hydrazinhydrat (50 %) versetzt und auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang erwärmt.[1] Das erhaltene Kolloid wurde mit sehr reinem Wasser auf $^1/_{10}$ verdünnt und einer Untersuchung nach obenbeschriebener Methode unterworfen.

Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt und in den Figuren graphisch veranschaulicht worden. Die Kurven sind mit den ihnen entsprechenden Tabellennummern bezeichnet. Die Teilchenzahlen sind auf ein Volumen bezogen, das einer der mittelgrossen Blenden entspricht. Die den Teilchenzahlen n_3 und n_5 (ν_3 und ν_5) entsprechenden Volumina sind auf etwa 30000, bzw. 50000 μ^3 berechnet.

Zur Ermittelung von $\alpha \left(= \frac{1}{h} ln \frac{n_0}{n}\right)$ wurde die Reihe aus den *log n*-Werten in zwei Hälften geteilt und die Differenzen zwischen den homologen Gliedern gebildet, die dann, durch den zu denselben gehörenden Wert von h (in cm) dividiert, $\alpha/2{,}303$ ergaben.[2] β und γ sind den Ergebnissen graphisch entnommen worden, wobei γ aus den Zeichnungen der Kurven auf Millimeterpapier gemessen wurde.

---

[1] A. Gutbier, Zeitschr. f. anorg. Ch. **32**, 106 (1902).

[2] Mit *ln* wird der natürliche und mit *log* der Briggsche Logarithmus bezeichnet.

Das Sedimentationsgleichgewicht.

Tabelle 1.

$T = 289°$. $h = 50$ μ.

n_3	log n_3	$a/2{,}303$
696	2,843	28,6
503	2,701	28,7
358	2,554	27,4
243	2,386	26,3
186	2,270	
134	2,127	
102	2,007	
73	1,861	

Tabelle 2.

$T = 292°$. $h = 50$ μ.

n_3	log n_3	$a/2{,}303$
746	2,873	28,2
576	2,760	27,7
424	2,627	28,6
324	2,511	28,9
204	2,310	
161	2,207	
108	2,034	
85	1,932	

Tabelle 3.

$T = 292°$. $h = 50$ μ.

n_3	log n_3	$a/2{,}303$
754	2,877	26,2
580	2,763	29,0
411	2,613	27,0
335	2,525	28,9
225	2,353	
152	2,182	
119	2,074	
89	1,948	

Tabelle 4.

$T = 292°$. $h = 50$ μ.

n_3	log n_3	$a/2{,}303$
773	2,888	28,3
576	2,760	27,2
444	2,647	32,1
344	2,536	32,0
204	2,310	
165	2,217	
101	2,004	
83	1,917	

Tabelle 5.

$T = 292°$. $h = 50$ μ.

n_3	log n_3	$a/2{,}303$
839	2,924	28,0
580	2,763	29,2
446	2,649	30,3
360	2,556	33,8
210	2,322	28,7
168	2,225	
108	2,034	
78	1,890	
51	1,710	
40	1,604	

Tabelle 6.[1]

Versuchsreihe	T	$a/2{,}303$	$p \cdot 10^{12}$ g
1	289	27,8	2,54
2	292	28,3	2,61
3	292	27,8	2,57
4	292	30,0	2,77
5	292	30,0	2,77

$p_{\text{med.}} = 2{,}65 \cdot 10^{-12}$ g

$d = 116{,}4$ μμ.

[1] Den verschiedenen log n-Reihen sind hier wie im folgenden bei der Mittelwertberechnung von $a/2{,}303$ gleich grosses Gewicht zugelegt, weil in den kürzeren Reihen die einzelnen n-Werte durch eine grössere Zahl von Konzentrationsbeobachtungen bestimmt sind, so dass die aus den erwähnten log n-Reihen erhaltenen Mittelwerte von $a/2{,}303$ etwa gleich genau sein dürften.

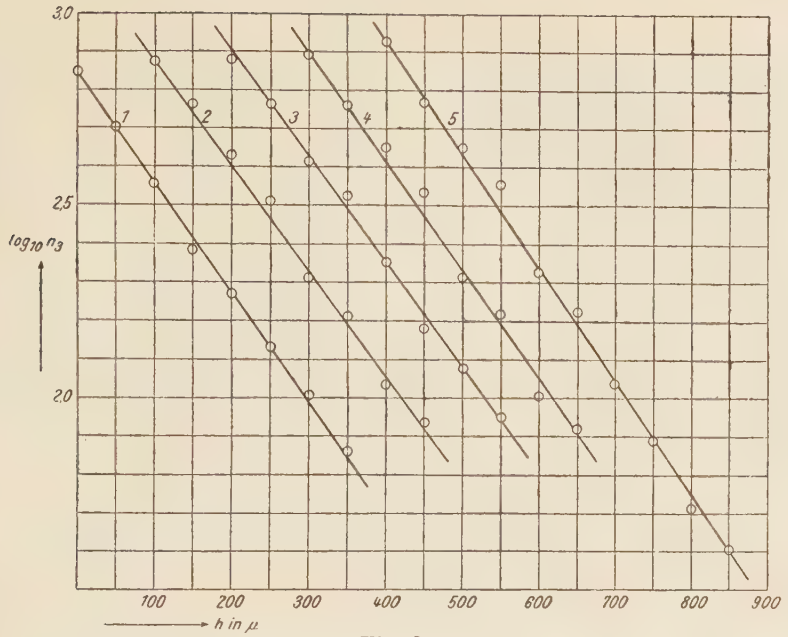

Fig. 2.

Für die Berechnung des relativen Gewichts p eines Teilchens ist $N = 60{,}6 \cdot 10^{22}$ gesetzt. Das spezifische Gewicht des Selens = 4,27.

Die Diffusion.

Tabelle 7.

$T = 288°{,}5$. $\tau = 760$ Min.

x in μ	ν_3	$\log \nu_3$
50	646	2,810
150	630	2,799
250	626	2,797
350	557	2,746
450	449	2,652
550	422	2,625
650	353	2,548
750	309	2,489
850	169	2,228
950	143	2,155
1050	95	1,980
1150	72	1,858
1250	55	1,744
1350	31	1,494

Tabelle 8.

$T = 288°{,}5$. $\tau = 990$ Min.

x in μ	ν_3	$\log \nu_3$
50	595	2,775
250	568	2,755
450	476	2,677
650	371	2,569
850	271	2,433
1050	165	2,217
1250	90	1,956
1450	45	1,649

Tabelle 9.

$T = 288°{,}5$. $\tau = 1320$ Min.

x in μ	ν_3	$\log \nu_3$
50	580	2,763
250	495	2,695
450	456	2,659
650	415	2,618
850	289	2,460
1050	200	2,310
1250	134	2,127
1450	94	1,975
1650	42	1,627

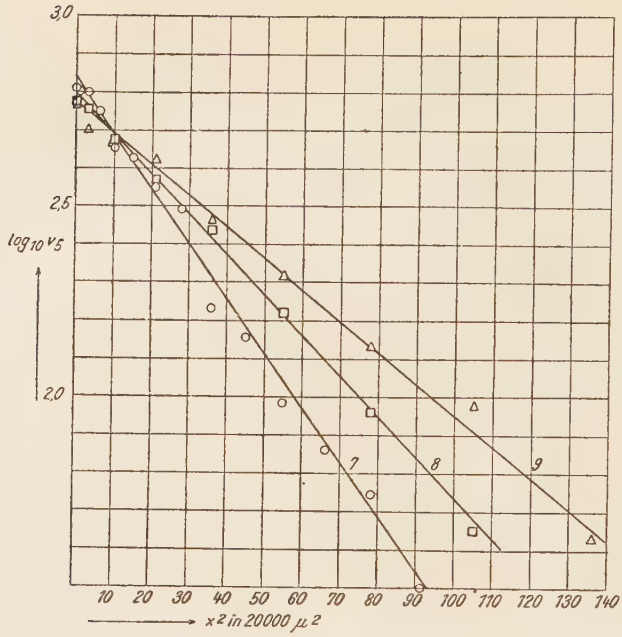
3,0
2,5
2,0
log10 v5
7
8
9
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140
x² in 20000 μ²

Fig. 3.

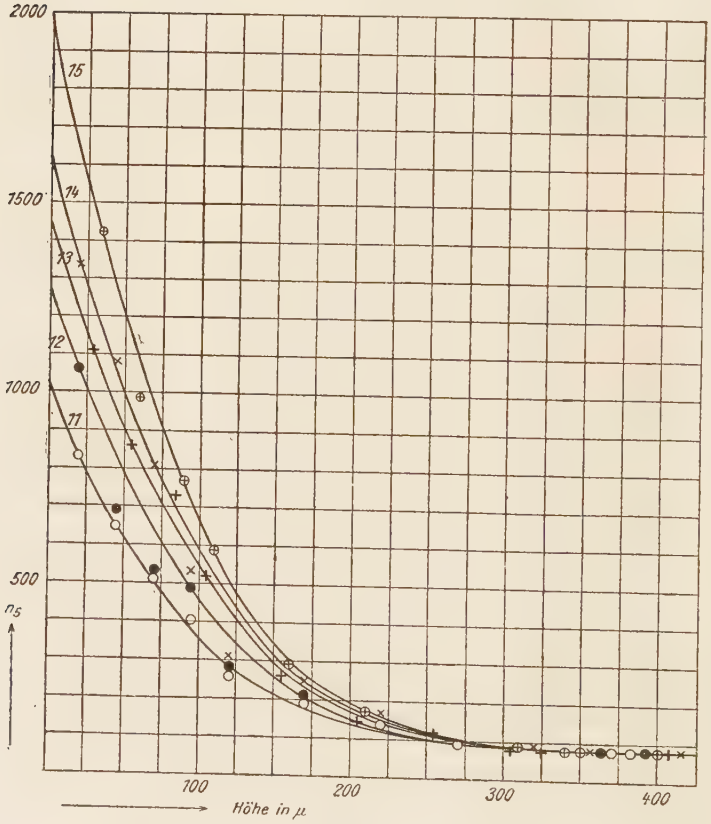
2000
1500
1000
500
n5
15
14
13
12
11
100
200
300
400
Höhe in μ

Fig. 4.

Tabelle 10.

Versuchsreihe	$\eta \cdot 10^5$ in C. G. S.	τ in Min.	$\frac{\log \frac{\nu_1}{\nu_2}}{x_2^2 - x_1^2}$	$\frac{\beta}{2{,}303} \cdot 10^{-3}$	$D_{18} \cdot 10^8$ in C. G. S.	$f_{\text{beob.}} \cdot 10^7$	$f_{\text{ber.}} \cdot 10^7$	$\frac{f_{\text{beob.}}}{f_{\text{ber.}}}$
7	1125	760	74,0	33,7	3,53	12,3	12,3	1,00
8	1125	990	53,3	33,6	3,54	12,1	12,3	0,99
9	1125	1320	41,1	32,6	3,66	11,8	12,3	0,96

In den Tabellen bezeichnet $f_{\text{beob.}}$ den beobachteten Reibungswiderstand, $f_{\text{ber.}}$ den nach dem Stokesschen Gesetz berechneten. Für den Teilchendurchmesser ist im letzteren Fall der aus der Verteilung der bis zum Gleichgewicht sedimentierten Teilchen ermittelte Wert benutzt worden.

Die Fallgeschwindigkeit.

Tabelle 11.

$T = 288°,5$. $t = 810$ Min.

Höhe in μ	n_5
20	836
45	648
70	512
95	404
120	261
170	196
220	137
270	95
370	80
470	80

Tabelle 12.

$T = 288°,5$. $t = 1000$ Min.

Höhe in μ	n_5
20	1066
45	688
70	532
95	488
120	278
170	211
220	130
270	96
370	79
470	79

Tabelle 14.

$T = 290°$. $t = 1110$ Min.

Höhe in μ	n_5
20	1338
45	1080
70	804
95	536
120	312
170	253
220	171
320	92
420	79
520	76

Tabelle 13.

$T = 288°,5$. $t = 1140$ Min.

Höhe in μ	n_5
30	1108
55	857
80	736
105	524
155	258
205	144
255	127
305	80
405	77
505	77

Tabelle 15.

$T = 290°$. $t = 1400$ Min.

Höhe in μ	n_5
35	1422
60	983
85	768
110	592
160	296
210	174
310	87
410	75
510	81
610	79

Tabelle 16.

Versuchsreihe	t in Min.	$\eta \cdot 10^5$ in C.G.S.	$S \cdot 10^{-2}$	$\frac{S}{n_0}$	$\gamma \cdot 10^6$	$f_{beob.} \cdot 10^7$	$f_{ber.} \cdot 10^7$	$\frac{f_{beob.}}{f_{ber.}}$
11	810	1125	735	936	1,93	13,3	12,3	1,09
12	1000	1125	924	1177	1,94	13,3	12,3	1,08
13	1140	1125	1160	1478	2,16	11,9	12,3	0,97
14	1110	1082	1220	1554	2,33	11,0	11,8	0,93
15	1400	1082	1514	1929	2,30	11,0	11,8	0,95

In den Tabellen bezeichnet $f_{beob.}$ den beobachteten Reibungswiderstand, $f_{ber.}$ den nach dem Stokesschen Gesetz berechneten. Für den Teilchendurchmesser ist im letzteren Fall der aus der Verteilung der bis zum Gleichgewicht sedimentierten Teilchen ermittelte Wert benutzt worden.

2. Beobachtungen an vier Goldhydrosolen.

Die Konzentrationen der zur Herstellung der Sole verwendeten Lösungen waren:[1]

$HAuCl_4$ $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter
K_2CO_3 $1 \cdot 10^{-1}$ Mol/Liter
H_2O_2 30 %-iger Perhydrol (Merck).

Die Keimhydrosole wurden nach folgender Tabelle[2] angefertigt:

Au_P: 10,0 ccm $HAuCl_4$
0,5 » K_2CO_3
89,5 » H_2O
} mit einigen Tropfen ätherischer Phosphorlösung bei Zimmertemperatur reduziert.

K_A: 3,0 ccm $HAuCl_4$
5,0 » Au_A
27,0 » H_2O
} mit zwei Tropfen H_2O_2 bei Zimmertemperatur reduziert.

K_B: 3,0 » $HAuCl_4$
5,0 » K_A
27,0 » H_2O
} do.

K_C: 5,0 ccm $HAuCl_4$
2,5 » K_B
20,0 » H_2O
} do.

[1] Fr. Doerinchel, Zeitschr. f. anorg. Ch. **63**, 344 (1909).
[2] Vgl. Svedberg, Die Existenz der Moleküle, S. 128.

Goldhydrosol I.

10,0 ccm $HAuCl_4$
10,0 » K_C
70,0 » H_2O

mit zwei Tropfen H_2O_2 bei Zimmertemperatur reduziert.

Das Sedimentationsgleichgewicht.

Tabelle 17.

$T = 291°,6$. $h = 50\ \mu$

n_3	$\log n_3$	$\alpha/2{,}303$
599	2,778	29,3
437	2,641	29,1
337	2,528	28,2
209	2,320	27,8
156	2,193	
114	2,058	
92	1,962	
58	1,764	

Tabelle 18.

$T = 292°,0$. $h = 50\ \mu$

n_3	$\log n_3$	$\alpha/2{,}303$
812	2,910	27,6
607	2,783	29,2
420	2,623	28,5
331	2,519	31,2
203	2,308	26,3
165	2,217	
113	2,052	
81	1,909	
55	1,739	
45	1,651	

Tabelle 19.

$T = 291°,9$. $h = 50\ \mu$

n_3	$\log n_3$	$\alpha/2{,}303$
727	2,861	28,8
506	2,705	26,2
386	2,587	28,4
306	2,486	31,7
193	2,286	30,4
152	2,182	
104	1,851	
71	1,679	

Tabelle 20.

Versuchsreihe	T	$\alpha/2{,}303$	$p \cdot 10^{12}\ g$
17	291,6	28,6	2,64
18	292,0	28,6	2,64
19	291,9	29,1	2,69

$p_{med.} = 2{,}66 \cdot 10^{-12}\ g$.

$d = 65{,}6\ \mu\mu$.

Spezifisches Gewicht des Goldes = 19,3.

Die Diffusion.

Tabelle 21.

$T = 291°,9$. $\tau = 200$ Min.

x in μ	ν_5	$\log \nu_5$
50	1136	3,055
250	1003	3,001
450	652	2,814
650	288	2,460
850	93	1,980

Tabelle 22.

$T = 291°,0$. $\tau = 1585$ Min.

x in μ	ν_5	$\log \nu_5$
50	303	2,481
450	263	2,420
850	207	2,317
1250	141	2,149
1650	99	1,998
2050	56	1,750

Tabelle 23.

$T = 291°,0$. $\tau = 1905$ Min.

x in μ	ν_5	$\log \nu_5$
50	288	2,460
450	260	2,415
850	234	2,370
1250	174	2,241
1650	110	2,042
2050	53	1,725

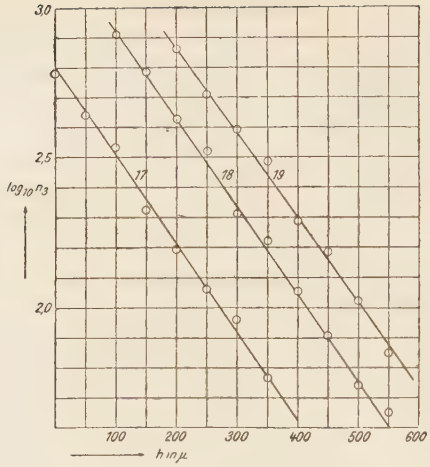

Fig. 5.

Tabelle 24.

Versuchsreihe	τ in Min.	$\eta_1 \cdot 10^5$ in C. G. S.	$\log \frac{\nu_1}{\nu_2} : (x_2^2 - x_1^2)$	$\frac{\beta}{2{,}303} \cdot 10{-}5$	$D_{18} \cdot 10^8$ in C. G. S.	$f$beob. . 10^7	$f$ber. . 10^7	$\frac{f\text{beob.}}{f\text{ber.}}$
21	200	1032	154,2	18,50	5,74	6,83	6,38	1,07
22	1585	1055	19,4	18,45	5.89	6,79	6,53	1,04
23	1905	1055	16,3	18,60	5,84	6,85	6,53	1,05

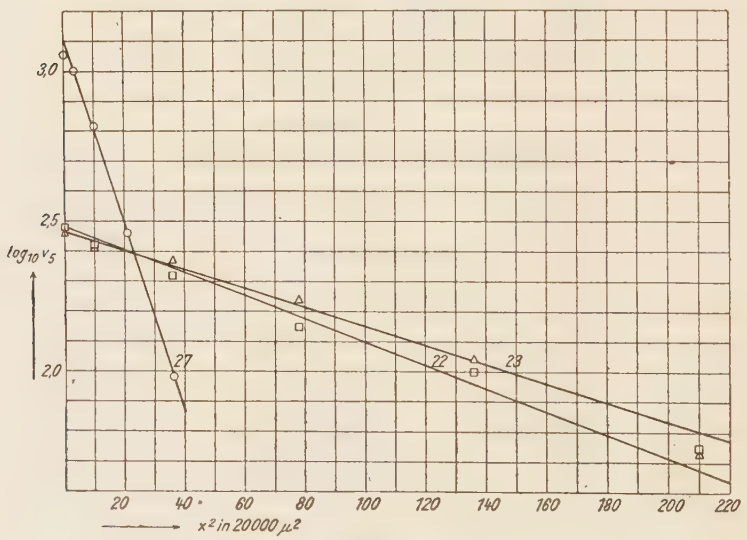

Fig. 6.

Die Fallgeschwindigkeit.

Tabelle 25.

$T = 292°,9$. $t = 1460$ Min.

Höhe in μ	n_5
25	808
50	644
75	492
100	288
150	202
200	137
250	92
350	74
450	60
550	49
650	30
750	26
850	26
950	27

Tabelle 26.

$T = 292°,9$. $t = 1760$ Min.

Höhe in μ	n_5
25	982
50	764
75	596
100	373
150	243
250	148
350	85
450	58
750	25
850	27
950	27
1050	25

Tabelle 27.

$T = 292°,5$. $t = 2810$ Min.

Höhe in μ	n_5
25	1500
50	1115
75	840
100	600
150	386
200	288
300	153
400	74
600	54
800	27
900	27

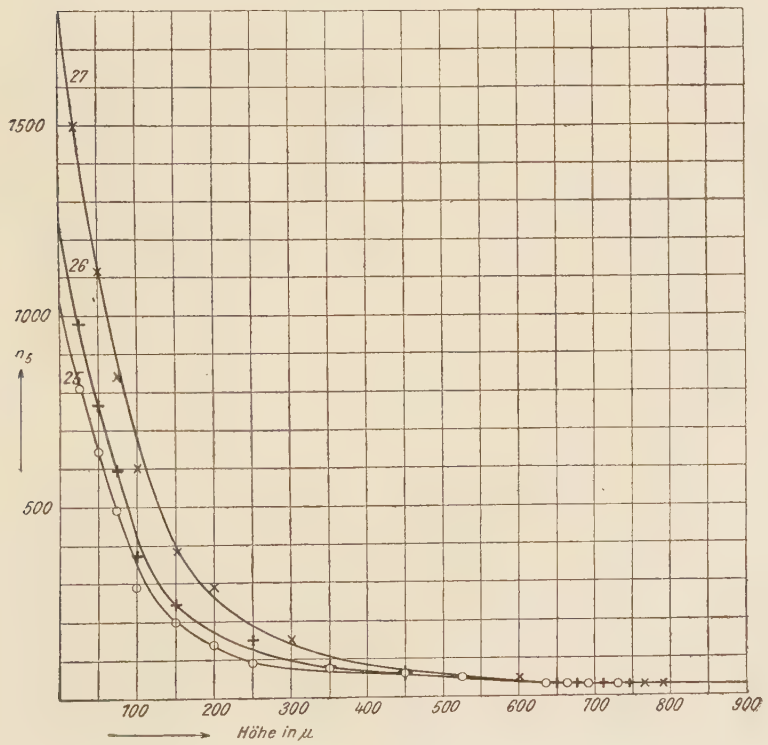

Fig. 7.

Tabelle 28.

Versuchsreihe	t in Min.	$\eta \cdot 10^5$ in C. G. S.	$S \cdot 10^{-2}$	$\frac{S}{n_0}$	$\gamma \cdot 10^6$	$f_{beob.} \cdot 10^7$	$f_{ber.} \cdot 10^7$	$\frac{f_{beob.}}{f_{ber.}}$
25	1460	1007	994	3670	4,20	6,22	6,23	1,00
26	1760	1007	1210	4480	4,17	6,25	6,23	1,00
27	2810	1016	1797	6655	3,95	6,60	6,30	1,05

Goldhydrosol II.

40,0 ccm $HAuCl_4$
10,0 » K_C
40,0 » H_2O
} wie Goldhydrosol I reduziert.

Das Sedimentationsgleichgewicht.

Tabelle 29.

$T = 290°$. $h = 50$ μ.

n_3	$\log n_3$	$\alpha/2{,}303$
665	2,823	57,0
491	2,691	61,2
388	2,589	66,5
290	2,464	64,9
180	2,255	58,9
129	2,111	
84	1,926	
57	1,757	
45	1,653	
34	1,529	

Tabelle 30.

$T = 290°$. $h = 25$ μ.

n_3	$\log n_3$	$\alpha/2{,}303$
646	2,810	53,1
507	2,705	57,0
352	2,547	58,2
275	2,439	56,5
208	2,318	58,7
140	2,146	
98	1,992	
66	1,820	
54	1,773	
38	1,584	

Tabelle 31.

$T = 290°$. $h = 25$ μ.

n_3	$\log n_3$	$\alpha/2{,}303$
742	2,871	52,1
580	2,763	51,1
468	2,671	48,9
315	2,499	49,0
236	2,373	53,2
166	2,220	
133	2,124	
114	2,060	
77	1,887	
51	1,708	

Tabelle 32.

$T = 290°$. $h = 25$ μ.

n_3	$\log n_3$	$\alpha/2{,}303$
777	2,891	56,5
537	2,730	56,5
426	2,630	54,7
313	2,450	50,4
212	2,326	47,8
143	2,155	
121	2,083	
88	1,946	
70	1,848	

Tabelle 33.

$T = 290°$. $h = 50$ μ.

n_3	$\log n_3$	$\alpha/2{,}303$
920	2,964	49,6
520	2,718	52,6
295	2,470	48,1
166	2,220	45,7
85	1,929	
56	1,749	
34	1,535	

Tabelle 34.

Versuchsreihe	$\alpha/2{,}303$
29	61,7
30	56,7
31	50,9
32	53,2
33	49,0

$\alpha_{med.} = 2{,}303 \,.\, 54{,}3 \qquad p = 4{,}98 \,.\, 10^{-12}\, g \qquad d = 80{,}9\ \mu\mu.$

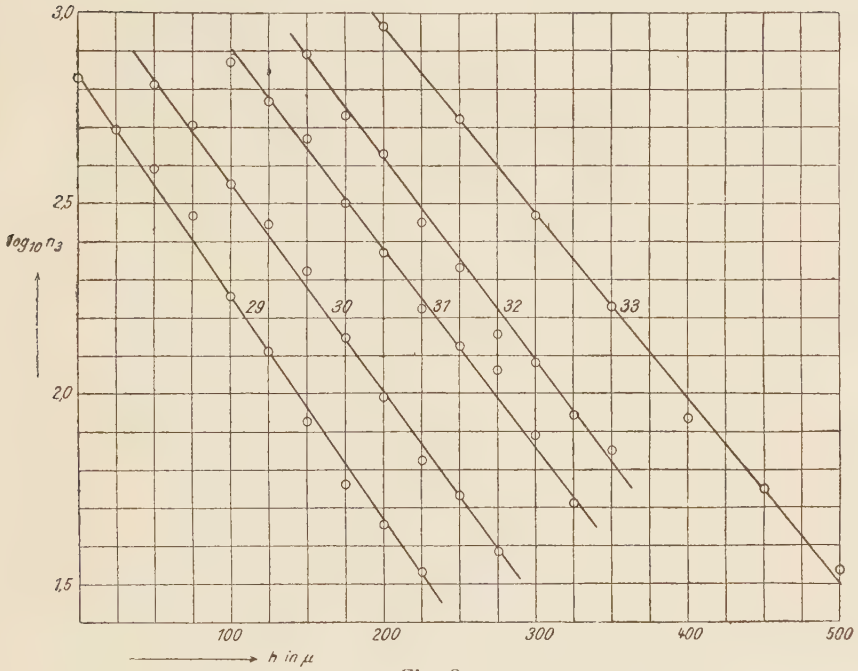

Fig. 8.

Die Diffusion.

Tabelle 35.

$T = 290°{,}0. \quad \tau = 240$ Min.

x in μ	ν_3	$\log \nu_3$
20	696	2,843
120	619	2,791
220	568	2,755
320	595	2,774
420	426	2,630
520	297	2,473
620	185	2,267
720	103	2,013
820	65	1,812
920	33	1,524

Tabelle 36.

$T = 290°{,}7. \quad \tau = 355$ Min.

x in μ	ν_3	$\log \nu_3$
50	773	2,888
150	700	2,845
250	588	2,769
350	584	2,766
450	497	2,696
550	337	2,528
650	289	2,460
750	195	2,290
850	132	2,121
950	75	1,874

Tabelle 37.

$T = 290°{,}5. \quad \tau = 1050$ Min.

x in μ	ν_3	$\log \nu_3$
50	565	2,752
250	588	2,769
450	615	2,789
650	411	2,613
850	337	2,528
1050	257	2,411
1250	153	2,185
1450	97	1,985

Tabelle 38.

Versuchsreihe	$\eta \cdot 10^5$ in C. G. S.	τ in Min.	$\log \frac{\nu_1}{\nu_2} : (x_2^2 - x_1^2)$	$\frac{\beta}{2{,}303} \cdot 10^{-5}$	$D_{18} \cdot 10^8$ in C. G. S.	$f_{beob.} \cdot 10^7$	$f_{ber.} \cdot 10^7$	$\frac{f_{beob.}}{f_{ber.}}$
35	1082	240	163,0	23,5	4,74	8,6	8,2	1,06
36	1063	355	111,1	23,7	4,62	8,7	8,3	1,05
37	1068	1050	38,1	24,0	4,58	8,8	8,3	1,07

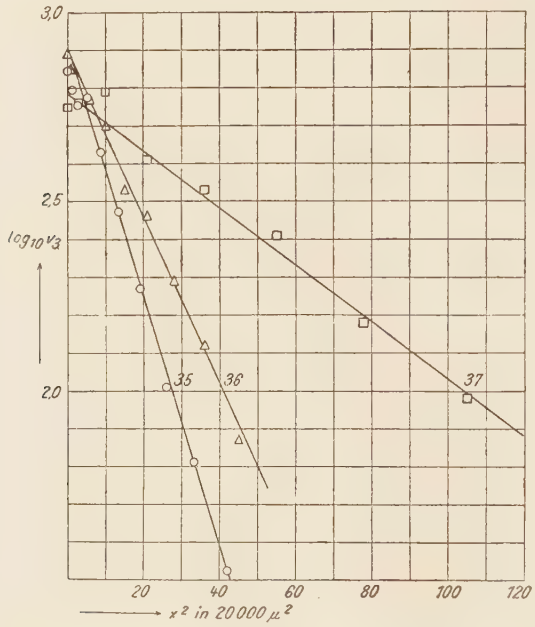

Fig. 9.

Die Fallgeschwindigkeit.

Tabelle 39.

$T = 286°,7$. $t = 180$ Min.

Höhe in μ	n_5
15	780
40	484
65	262
90	202
115	161
140	169
190	126
240	78
290	79
340	75

Tabelle 40.

$T = 285°,8$. $t = 300$ Min.

Höhe in μ	n_5
10	1309
22,5	1092
35	854
60	488
85	193
110	158
160	128
210	87
260	81
310	74
360	75
410	75

Tabelle 41.

$T = 285°,8$. $t = 405$ Min.

Höhe in μ	n_5
10	1701
35	1183
60	742
85	452
110	193
135	142
185	109
285	78
310	84
410	75
510	74
610	77

Tabelle 42.

Versuchsreihe	t in Min.	$\eta \cdot 10^5$ in C. G. S.	$S \cdot 10^{-2}$	$\frac{S}{n_0}$	$\gamma \cdot 10^6$	$f_{beob.} \cdot 10^7$	$f_{ber.} \cdot 10^7$	$\frac{f_{beob.}}{f_{ber.}}$
39	180	1183	421	547	5,56	9,0	9,0	1,00
40	300	1213	691	898	4,99	10,0	9,3	1,07
41	405	1213	950	1234	5,08	9,8	9,3	1,05

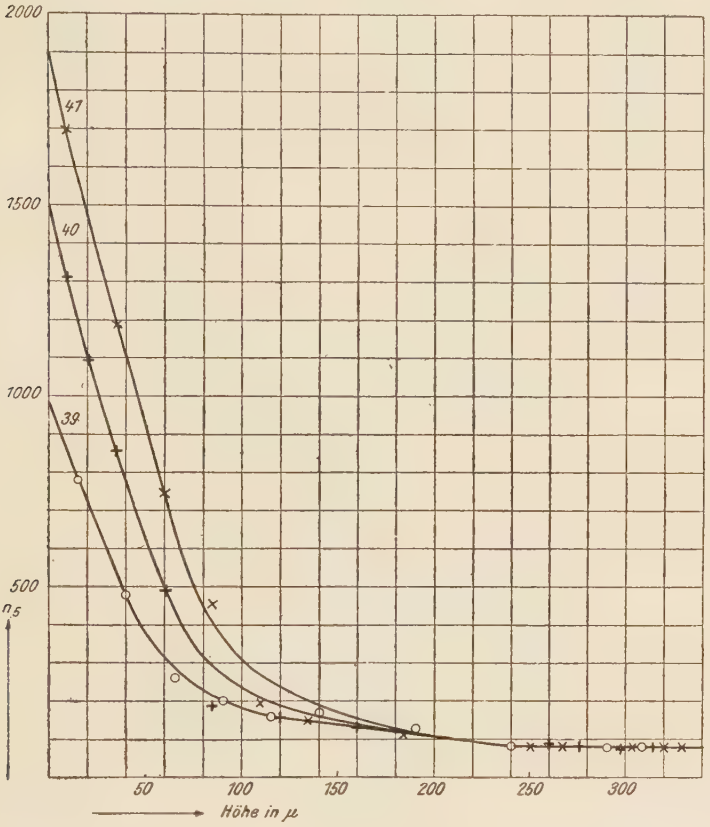

Fig. 10.

Goldhydrosol III.

40,0 ccm $HAuCl_4$
10,0 » K_C[1]
40,0 » H_2O

} wie Goldhydrosol I reduziert.

[1] Dieses Keimhydrosol ist von dem bei der Herstellung von Au-Sol I und II benutzten verschieden.

Tabelle 43.

$T = 289°,8$. $h = 20$ μ.

n_2	log n_3	$\alpha/2{,}303$
684	2,835	88,0
441	2,644	92,0
279	2,446	84,9
212	2,327	97,6
135	2,131	
81	1,908	
59	1,767	
35	1,546	

Tabelle 44.

$T = 290°,9$. $h = 20$ μ.

n_3	log n_3	$\alpha/2{,}303$
773	2,888	80,6
626	2,797	89,3
387	2,587	88,9
295	2,470	96,8
175	2,243	
121	2,083	
75	1,876	
50	1,697	

Tabelle 45.

$T = 290°,5$. $h = 20$ μ.

n_3	log n_3	$\alpha/2{,}303$
700	2,845	78,5
572	2,758	94,8
382	2,582	85,2
260	2,414	87,1
165	2,217	
100	2,000	
83	1,920	
50	1,697	
34	1,535	

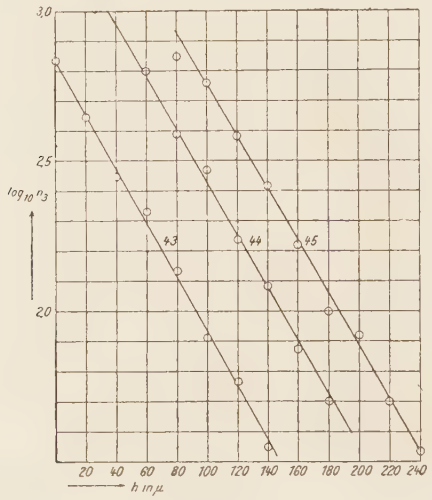

Fig. 11.

Tabelle 46.

Versuchsreihe	T	$\alpha/2{,}303$	$p \cdot 10^{12}\, g$.
43	289,8	90,6	8,29
44	290,9	88,9	8,16
45	290,5	86,2	7,90

$p_{\text{med.}} = 8{,}12 \cdot 10^{-12}\, g$.

$d = 95{,}2$ μμ.

Tabelle 47.

$T = 290°,0$. $\tau = 1025$ Min.

x in μ	ν_5	$\log \nu_5$
50	230	2,363
250	225	2,353
450	192	2,283
650	147	2,167
850	111	2,045
1050	75	1,874

Tabelle 48.

$T = 290°,0$. $\tau = 870$ Min.

x in μ	ν_5	$\log \nu_5$
50	888	2,928
250	724	2,860
450	580	2,763
650	388	2,588
850	222	2,346
1050	155	2,190
1250	95	1,977
1450	47	1,670

Tabelle 49.

$T = 290°,5$. $\tau = 1240$ Min.

x in μ	ν_5	$\log \nu_5$
50	516	2,712
250	448	2,651
450	420	2,623
650	333	2,523
850	251	2,329
1050	191	2,281
1250	121	2,083
1450	72	1,860

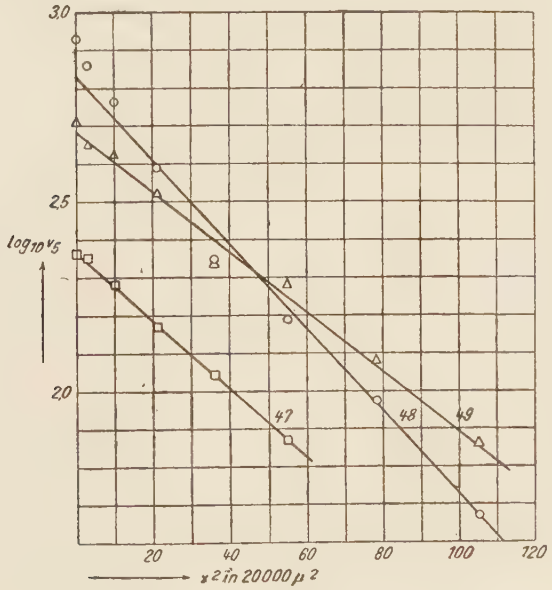

Fig. 12.

Tabelle 50.

Versuchs-reihe	$\eta \cdot 10^5$ in C.G.S.	τ in Min.	$\log \frac{\nu_1}{\nu_2} : (x_2^2 - x_1^2)$	$\frac{\beta}{2{,}303} \cdot 10^{-5}$	$D_{18} \cdot 10^8$ in C.G.S.	$f_{\text{beob.}} \cdot 10^7$	$f_{\text{ber.}} \cdot 10^7$	$\frac{f_{\text{beob.}}}{f_{\text{ber.}}}$
47	1082	1025	44,9	27,6	4,03	10,1	9,7	1,05
48	1082	870	55,5	29,0	3,84	10,6	9,7	1,10
49	1069	1240	39,5	29,4	3,74	10,8	9,6	1,12

Die Fallgeschwindigkeit.

Die Fallgeschwindigkeit wurde nach der Methode der direkten Beobachtung bestimmt.

Tabelle 51.

$T = 289°,4.$

Zeit in Minuten	Fallstrecke in μ	$\gamma \cdot 10^6$ cm/Sek.	Zeit in Minuten	Fallstrecke in μ	$\gamma \cdot 10^6$ cm/Sek.
90	440	8,15	80	395	8,23
105	502	7,95	20	99	8,25
120	608	8,45	30	144	8,00
135	654	8,07	40	198	8,25
150	730	8,11	50	258	8,60
40	190	7,92	60	304	8,44
50	258	8,60	70	355	8,48
60	312	8,67	80	380	7,92
70	365	8,58			

Tabelle 52.

$\gamma_1 \cdot 10^5$ in C. G. S.	$\gamma \cdot 10^6$	$f_{beob.} \cdot 10^7$	$f_{ber.} \cdot 10^7$	$\frac{f_{beob.}}{f_{ber.}}$
1099	8,27	9,84	9,84	1,00

Goldhydrosol IV.

60,0 ccm $HAuCl_4$
5,0 » K_C
25,0 » H_2O
} wie Goldhydrosol I reduziert.

Das Sedimentationsgleichgewicht.

Tabelle 53.

$T = 290°$. $h = 10$ μ.

n_5	log n_5	$\alpha/2{,}303$
976	2,989	245
537	2,730	238
300	2,477	240
162	2,210	217
102	2,009	
60	1,778	
33	1,518	
22	1,342	

Tabelle 54.

$T = 290°$. $h = 10$ μ.

n_5	log n_5	$\alpha/2{,}303$
1251	3,097	246
728	2,862	250
421	2,625	259
224	2,350	234
130	2,114	
72	1,860	
39	1,588	
26	1,412	

Tabelle 55.

$T = 290°$. $h = 10$ μ.

n_5	log n_5	$\alpha/2{,}303$
1283	3,108	242
791	2,898	250
391	2,592	226
220	2,343	226
138	2,140	
79	1,900	
49	1,688	
28	1,441	

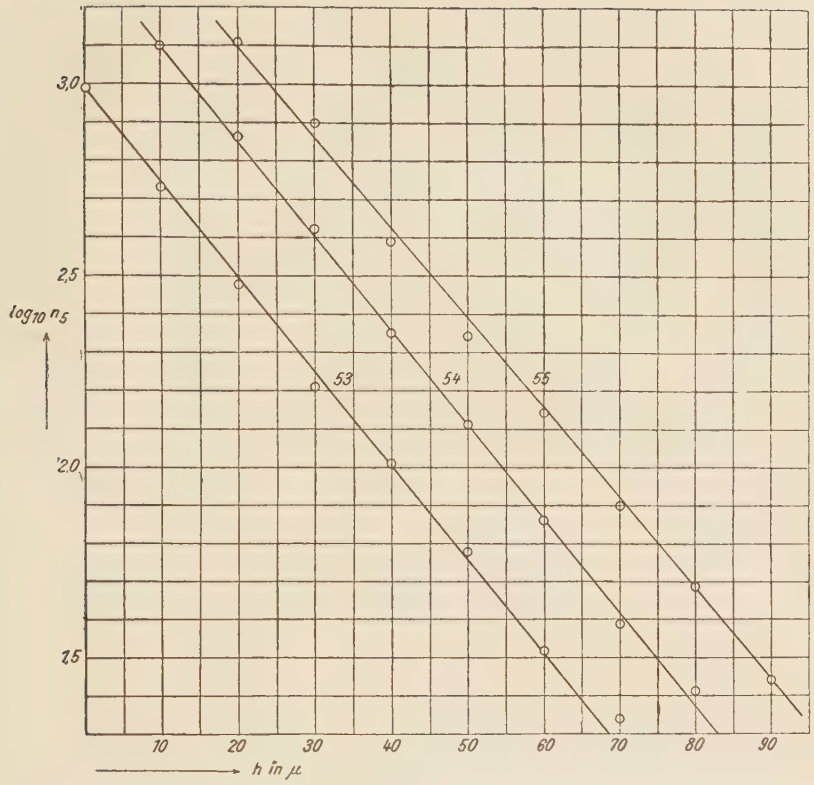

Fig. 13.

Tabelle 56.

$T = 290°$.

Versuchsreihe	$\alpha/2{,}303$
53	235
54	247
55	236

$\alpha_{\text{med.}} = 2{,}303 \cdot 239.$

$p = 22{,}3 \cdot 10^{-12}\, g.$

$d = 133{,}3\ \mu\mu.$

Tabelle 57.

$T = 290°,0.$

Zeit in Minuten	Fallstrecke in μ	$\gamma \cdot 10^6$ cm/Sek.	Zeit in Minuten	Fallstrecke in μ	$\gamma \cdot 10^6$ cm/Sek.
12	114	15,8	51	517	16,9
15	152	16,9	8	81	16,9
18	191	17,6	18	182	16,8
20	198	16,5	23	228	16,5
22	228	17,3	29	289	16,6
25	251	16,7	36	350	16,2
29	289	16,6	42	418	16,6
33	334	16,9	48	479	16,6
37	374	16,8	53	517	16,3
40	410	17,1	56	546	16,3
45	451	16,7	60	578	16,0

Tabelle 58.

$\gamma \cdot 10^6$	$\eta \cdot 10^5$ in C. G. S.	$f_{beob.} \cdot 10^7$	$f_{ber.} \cdot 10^7$	$\frac{f_{beob.}}{f_{ber.}}$
16,6	1082	13,3	13,6	0,98

3. Bestimmungen an einem Quecksilberhydrosol.

Obwohl diese Untersuchung zur Ermittelung der Avogadroschen Konstante die vorhergehende an Genauigkeit wohl nicht übertrifft, glaube ich doch, dass ihr ein gewisser Wert zugemessen werden darf, teils weil sie an einer anderen Substanz als Gold ausgeführt worden ist, teils und hauptsächlich deshalb, weil die volle Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes für die sphärischen Teilchen in Quecksilbersolen a priori zu erwarten ist.

Ein anderer Grund für die Mitteilung dieser Messungen besteht darin, dass die benutzte Methode eine Verbesserung des von The Svedberg und Knud Estrup[1] angegebenen, auf die verschiedene Fallgeschwindigkeit der Teilchen begründeten Verfahrens zur Bestimmung der Häufigkeitsverteilung der Teilchengrössen in dispersen Systemen bedeutet.

[1] Zeitschr. f. Ch. und Ind. der Kolloide, **9**, 259 (1911).

Die ersten Versuche wurden an einem durch elektrische Zerstäubung gewonnenen Quecksilbersol ausgeführt. Es stellte sich dabei heraus, dass, was auch von Svedberg und Estrup gefunden wurde, in diesem Sol Teilchen von beinahe allen Grössen vorkamen und deren Häufigkeit eine kontinuierliche Funktion der Grösse mit deutlichem Maximum war. Die auf eine Zerlegung des Sols in gleichförmige Elemente in einem mikroskopischen Präparat begründete Methode konnte wegen der Diffusion der Teilchen nicht völlig durchgeführt werden. Diese zu erwartende Ungleichförmigkeit und das daraus resultierende Sedimentationsgleichgewicht könnte ja freilich theoretisch berechnet und dadurch ein Mass der kinetischen Energie der Teilchen erhalten werden, es erwies sich aber als ein ziemlich verwickeltes Problem, bei dem die Mühseligkeit der Lösung in keinem Verhältnis zum Wert der Ergebnisse stand.

Ein auf chemischem Wege hergestelltes Sol erwies sich jedoch merkwürdigerweise als praktisch gleichförmig, und an diesem konnte in einfacher Weise die Untersuchung ausgeführt werden.

An einem Objektträger wurde mit dünnen, möglichst gleichdicken Fäden aus Pizein ein Deckgläschen festgekittet, so dass eine rektanguläre mikroskopische Kammer von etwa 1,5 cm Tiefe und 0,5 cm Breite entstand (siehe Fig. 14). Es wurde dabei besondere Rücksicht darauf

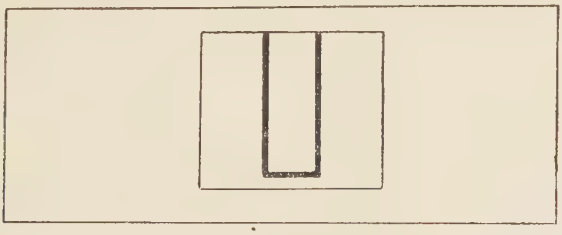

Fig. 14.

genommen, dass das Pizein gleichförmig erwärmt wurde, so dass die Glaswände der Kammer einander parallel ausfielen.

Eine sehr verdünnte Quecksilberchloridlösung wurde mit ein paar Tropfen Natriumhydrat versetzt und das ausgefällte Quecksilberoxyd

mit einigen Tropfen Hydrazinhydrat reduziert.[1] Das so erhaltene Quecksilbersol wurde mit sehr reinem Wasser stark verdünnt.

Nachdem die mikroskopische Kammer mit dieser Lösung gefüllt worden war, wurde das Präparat zentrifugiert, so dass die Teilchen an dem 0,5 cm langen Boden desselben zusammengebracht wurden.

Das Präparat wurde dann wie bei den vorher beschriebenen Messungen über die Fallgeschwindigkeit am Objekttisch eines horizontal umgelegten Mikroskops mit dem Boden nach oben befestigt.

Während die Teilchen im Präparat sanken, wurde das Mikroskop an einem Ort von konstanter Temperatur aufbewahrt (grösste Variation 0,1° pro Tag).

Nach einer gewissen Zeit wurde der Objekttisch um 90° gedreht,

Fig. 15.

so dass die Teilchen gegen eine der 1,5 cm langen Pizeinkanten fielen, wo sich allmählich ein Sedimentationsgleichgewicht herausbildete.

Wegen der verschiedenen Fallgeschwindigkeit der Teilchen würde durch dieses Verfahren, wie ersichtlich, ein anfangs ungleichförmiges Sol in gleichförmige Elemente zerlegt werden, wenn die Diffusion der Teilchen nicht dazu beitrüge, sie wiederum zu mischen. Diese Diffusion kann aber natürlich bei weitem nicht die zerlegende Wirkung des Falles ganz aufheben, sondern es entsteht eine Orientierung der Teilchen, wie sie in Fig. 15 schematisch veranschaulicht wird.

Diese Zerlegung des Sols trat auch bei dem zuerst untersuchten auf elektrischem Wege gewonnenen Quecksilberkolloid sehr schön hervor. Im längsten Abstand von derjenigen Pizeinkante, an der die Teilchen ursprünglich orientiert waren, waren die grössten Teilchen zu sehen, die wegen ihrer Schwere bis nahe an den Pizeinboden hinabge-

[1] Vgl. Harald Nordenson: »Über die Bedeutung des Lichtes für die Bildung und Stabilität kolloider Lösungen». Inaugural-Dissertation, Uppsala 1914. S. 58.

sunken waren, während sie, je mehr man sich bei der Verschiebung des Präparats der Ausgangslage der Teilchen näherte, immer kleiner wurden, um in der unmittelbaren Nähe dieser Ausgangslage kaum sichtbar zu werden.

Das chemisch erzeugte Sol wies im grossen und ganzen dasselbe Verhältnis auf, nur breitete es sich nicht so gleichförmig wie das »elektrische» Sol im ganzen Präparat aus, sondern mit Ausnahme einer unbedeutenden Menge grösserer und kleinerer Teilchen, die sich abtrennte, hielten sich die Teilchen bei dem Fall besser zusammen. In einem gewissen Abstand von der Ausgangslage hatte die Teilchenkonzentration ein ausgeprägtes Maximum. Bei Feststellung des Sedimentationsgleichgewichts an verschiedenen Stellen in der Nähe dieses Maximums zeigte es sich, dass α konstant war, woraus geschlossen werden konnte, dass die meisten der Teilchen im Sol gleich gross waren, wenn auch darin sowohl etwas grössere als etwas kleinere Teilchen vorkamen.

Die Lage des Maximums markiert, wie ersichtlich, den Punkt, den ein dem gleichförmigen Hauptteil des Sols angehörendes Teilchen während der bestimmten Fallzeit erreichen würde, wenn von seiner Brownschen Bewegung abgesehen würde. Durch Ermittelung der Bodenkonzentration in verschiedenen Abständen von der Ausgangslage kann diese Lage des Maximums bestimmt und aus derselben die Fallgeschwindigkeit der gleich grossen Teilchen erhalten werden.

Die Fallgeschwindigkeit ergibt nach dem Stokesschen Gesetz die Teilchengrösse, aus der im Verein mit dem aus dem bei Sedimentationsgleichgewicht ermittelten α die Avogadrosche Konstante, wie im Vorhergehenden beschrieben worden ist, berechnet werden kann.

Die Fallgeschwindigkeit.

Die Teilchen sanken während 980 Minuten bei einer Temperatur von 15°,1.

In verschiedenen Abständen a von der Ausgangslage und in der Höhe $h_0 = 20\,\mu$ vom Pizeinboden wurde die Teilchenkonzentration festgestellt. Die Resultate sind in Tabelle 59 zusammengestellt.

Tabelle 59.

a in mm	n_3
4,5	150
4,7	169
5,0	212
5,1	278
5,3	282
5,5	230
5,7	187
6,0	167

Aus Tabelle 59 und der Fig. 16 ersieht man, dass die Teilchenkonzentration bei $a = 5{,}2$ mm ein Maximum hat. Die Fallgeschwindigkeit beträgt also $8{,}84 \cdot 10^{-6}$ cm/Sek.

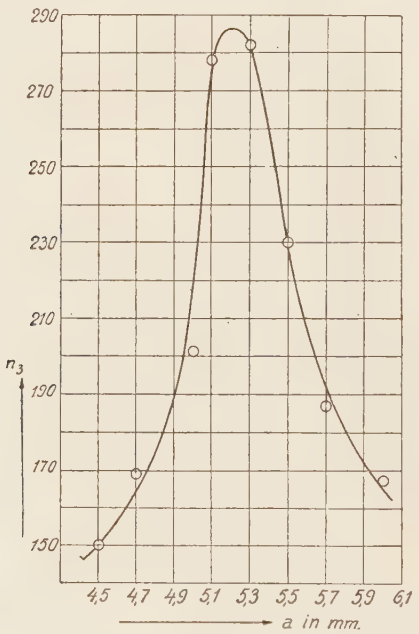

Fig. 16.

Tabelle 60.

$\eta \cdot 10^5$ in C.G.S.	$\gamma \cdot 10^6$ in cm/Sek.	d in $\mu\mu$.
1037	8.84	120,9

Tabelle 61.

$a = 4{,}5$ mm. $T = 290°{,}0$. $h = 10$ μ.

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
326	2,513	119
243	2,386	125
188	2,274	125
143	2,155	
103	2,011	
79	1,898	

Tabelle 62.

$a = 5{,}0$ mm. $T = 289°{,}4$. $h = 10$ μ.

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
460	2,663	123
376	2,575	124
278	2,444	122
215	2,332	126
149	2,173	
120	2,079	
90	1,954	
67	1,828	

Tabelle 63.

$a = 5{,}5$ mm. $T = 289°{,}6$. $h = 10$ μ.

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
560	2,748	130
382	2,582	119
291	2,464	118
224	2,350	125
169	2,228	
128	2,107	
98	1,991	
71	1,850	

Tabelle 64.

$a = 6{,}0$ mm. $T = 289°{,}9$. $h = 10$ μ.

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
363	2,560	120
283	2,451	119
211	2,324	116
170	2,230	121
120	2,079	
95	1,977	
72	1,859	
55	1,744	

Wie aus den Tabellen hervorgeht, ist α innerhalb eines Intervalles von $a = 1{,}5$ mm konstant.

$$\alpha_{\text{med.}} = 2{,}303 \,.\, 122$$

$$d = 119{,}9\ \mu\mu.$$

Spezifisches Gewicht des Quecksilbers $= 13{,}6$.

C. Schlussfolgerungen.

In Tabelle 65 sind die Mittelwerte der unter Voraussetzung der Gültigkeit des Gesetzes von der gleichen Verteilung der Energie ($N = 60 \,.\, 6 \,.\, 10^{22}$) berechneten Werte von $\frac{f_{\text{beob.}}}{f_{\text{ber.}}}$ mit den übrigen Versuchsergebnissen zusammengestellt. Zur Berechnung von $f_{\text{ber.}}$ ist die Annahme einer sphärischen Form der Teilchen gemacht und die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes vorausgesetzt worden. $f_{\text{beob.}}$ ist dann den Diffusions- und Fallgeschwindigkeitsbestimmungen entnommen

worden, während die Auskunft über die Teilchendimensionen aus der Teilchenverteilung beim Sedimentationsgleichgewicht erhalten wurde. Umgekehrt kann man auch aus der bestimmten Fallgeschwindigkeit die Teilchendimensionen mit Hilfe des Stokesschen Gesetzes berechnen und damit aus dem Sedimentationsgleichgewicht und aus der Diffusion den Betrag der translatorischen kinetischen Energie eines Teilchens bestimmen. In der Weise sind die in der Tabelle enthaltenen Werte der Avogadroschen Konstante N ermittelt worden.

Aus Tabelle 65 ersieht man, dass der Reibungswiderstand sich im Durchschnitt als grösser als der aus dem Stokesschen Gesetz berechnete herausgestellt hat. Bedenkt man jedoch, dass die Diffusion unter horizontaler Aufstellung der Präparate bestimmt worden ist, wobei die Teilchen durch ihre Schwere gegen die untere Glaswand gedrängt worden sind, so muss man eine Vergrösserung des Reibungswiderstands als sehr plausibel betrachten. Diese Vergrösserung muss natürlich, wie aus der Tabelle hervorgeht, mit der Schwere der Teilchen wachsen. Wie oben erwähnt, lassen sich auch bei der Bestimmung der Fallgeschwindigkeit mittelst der Methode einer Messung der in einer bekannten Zeit sedimentierten Teile eines Soles etwas zu grosse Werte des Reibungswiderstands erwarten. Dass die Abweichungen vom Stokesschen Gesetz jedoch nur scheinbar sind, dürfte aus dem Umstand erhellen, dass die direkten Bestimmungen der Fallgeschwindigkeit der grösseren Goldteilchen die Gültigkeit des erwähnten Gesetzes innerhalb der Versuchsfehler bewiesen haben.

Diese ersten Messungen sind nur orientierender Natur, und ihre Ergebnisse schweben gewissermassen in der Luft, da entweder zur Ermittelung der kinetischen Energie der Teilchen die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes vorausgesetzt wird, oder zur Prüfung dieses Widerstandsgesetzes die Ausdehnung des Maxwell-Boltzmannschen Äquipartitionsgesetzes auf kolloide Systeme als berechtigt angenommen wird. Bedenkt man aber, dass die Abweichungen vom Stokesschen Gesetz nur in der Richtung zu erwarten sind, dass der Reibungswiderstand in der Tat grösser ist als der nach dem Gesetz berechnete, so ist es klar, dass die niedrigen der gefundenen N-Werte eine obere Grenze der Avogadroschen Konstante markieren. Schon aus dieser Untersuchung dürfte also hervorgehen, dass diese Konstante sehr nahe bei $60 . 10^{22}$ liegt.

Tabelle 65.

Sol	Erscheinung	d in µµ	$D_{18}\,10^8$ in C. G. S.	$\frac{f_{beob.}}{f_{ber.}}$	$N \cdot 10^{-22}$
Selen	Sed.-Gleichgewicht	116,4	—	—	62,8
	Diffusion	—	3,58	0,98	60,1
	Fallgeschwindigkeit	115,0	—	1,00	—
Goldhydrosol I	Sed.-Gleichgewicht	65,6	—	—	62,0
	Diffusion	—	5,82	1,05	64,7
	Fallgeschwindigkeit	65,1	—	1,02	—
Goldhydrosol II	Sed.-Gleichgewicht	80,9	—	—	64,8
	Diffusion	—	4,65	1,06	65,6
	Fallgeschwindigkeit	79,1	—	1,04	—
Goldhydrosol III	Sed.-Gleichgewicht	95,2	—	—	60,4
	Diffusion	—	3,87	1,09	66,0
	Fallgeschwindigkeit	95,3	—	1,00	—
Goldhydrosol IV	Sed.-Gleichgewicht	133,3	—	—	58,5
	Fallgeschwindigkeit	134,9	—	0,98	—
Quecksilber	Sed.-Gleichgewicht	119,9	—	—	59,1
	Fallgeschwindigkeit	120,9	—	0,99	—

Die gute Übereinstimmung dieses Wertes mit den auf anderen Wegen erhaltenen zeigt umgekehrt, dass der Reibungswiderstand, dem die Teilchen in den untersuchten Selen- und Goldhydrosolen bei ihrer Bewegung im Dispersionsmittel unterworfen sind, höchstens um einige wenige Prozente von dem nach dem Stokesschen Gesetz berechneten verschieden sein kann.

Wie oben (S. 36) angedeutet worden ist, haben die Messungen über die Fallgeschwindigkeit der Teilchen in niedrigdispersen Goldsolen auch einen Beweis für die Gleichförmigkeit dieser Sole geliefert. Beim Fallen der Teilchen von einer gemeinsamen Ausgangslage aus haben sie sich nämlich nicht mehr zerstreut, als es ihre Eigenbewegung fordert. So lange sie sich in der Nähe der Pizeinkante, von welcher sie fallen, befinden, werden sie gegen dieselbe reflektiert. Es ist deswegen schwer, eine Berechnung ihrer Verteilung nach einer gewissen Zeit durchzuführen, weshalb es nicht gelungen ist, einen vollständigen experimentellen Beleg für die Gleichförmigkeit der Sole zu liefern. Die Ausbreitung der Teilchen hat sich jedoch der Grössenordnung nach als mit derjenigen übereinstimmend erwiesen, die aus ihrer Diffusion allein zu erwarten ist, was als ein hinreichender Beweis dafür, dass sie gleich gross sind, betrachtet werden dürfte.

IV. Messungen über die Eigenbewegung und Fallgeschwindigkeit der Teilchen in Goldhydrosolen im Verein mit einer direkten Bestimmung ihrer Teilchengrösse.

H. Nordenson[1] hat durch Leitfähigkeitsmessungen bewiesen, dass mit Wasserstoffperoxyd versetzte Goldchloridlösungen vollständig reduziert werden. Wenn dazu dargetan werden könnte, dass bei diesen Reduktionen auch keine Amikronen entstehen, so würde also bei Kenntnis des Goldgehalts des Reduktionsgemisches eine Bestimmung der Teilchengrösse der Sole durch Auszählung der auf ein gewisses Volumen entfallenden Teilchen ausgeführt werden können.

Teils um zu untersuchen, wie es sich mit der Amikronbildung verhält, und teils weil ich fand, dass die von Zsigmondy angegebene Keimmethode bei der Bestimmung der Teilchengrösse nicht nur amikroskopischer, sondern auch ultramikroskopischer Goldkolloide guten Dienst leisten könnte, habe ich es unternommen, diese Methode einer eingehenden Prüfung zu unterziehen.

1. Eine Prüfung der von ZSIGMONDY angegebenen Keimmethode.

Von Richard Zsigmondy[2] wurde im Jahre 1906 auf ein bemerkenswertes Verhalten goldhaltiger Lösungen bei ihrer Reduktion hingewiesen. Er fand nämlich, dass der Reduktionsprozess durch den Zusatz einer kleinen Menge kolloiden Goldes in hohem Masse beschleunigt wurde, und dass der Dispersitätsgrad des entstandenen Sols vom Dispersitätsgrad des zugesetzten Kolloids abhängig war. Durch eine Reihe von Versuchen konnte er darauf schliessen, dass die Goldteilchen der kolloiden Goldlösungen in kristalloiden, goldhaltigen Reduktionsgemischen zu grösseren ultramikroskopischen Goldteilchen nach Art kleiner Kristallkeime anwachsen, und begründete hierauf ein Verfahren zur Bestimmung der Teilchengrösse amikroskopischer Goldkolloide, das als die Zsigmondysche Keimmethode bekannt ist.

---

[1] A. a. O., S. 112.

[2] Zeitschr. f. phys. Ch. **56**, 65 (1906); Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 631 (1906). Vgl. auch Vanino und Hartl, Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 1696 (1906).

Zsigmondy hat seine Methode keiner ultramikroskopischen Prüfung unterzogen. Eine solche ist jedoch von Fr. Doerinckel[1] ausgeführt worden, und dieser Forscher hat auch die Methode dahin abgeändert, dass er statt des von Zsigmondy zur Reduktion benutzten Formaldehyds Wasserstoffperoxyd anwendete. Fünf verschiedene Reduktionsgemische wurden mit Keimflüssigkeit in den Proportionen 25, 10, 3, 2 und 1 versetzt. Bei voller Gültigkeit der Zsigmondyschen Keimtheorie sollte die Teilchenzahl der fünf Lösungen also das Verhältnis 25, 10, 3, 2 und 1 aufweisen. Durch Auszählen der Teilchen im Ultramikroskop fand aber Doerinckel die Proportionen 25, 16, 7, 6 und 3, worin er eine gute Bestätigung für die Ansicht Zsigmondys über die Art der Keimwirkung erblickt. Sind diese Bestimmungen von Doerinckel richtig, so zeigen sie aber unzweideutig, dass ausser den dem Reduktionsgemisch zugesetzten Goldteilchen darin spontan andere Keime gebildet werden, und solchenfalls könnte die Zsigmondysche Keimmethode zur Ermittelung des Dispersitätsgrads amikroskopischer Goldkolloide nicht zuverlässig sein.

Das Spaltultramikroskop dürfte jedoch, wie oben (S. 30) auseinandergesetzt wurde, zur genauen Feststellung der Teilchenkonzentration eines Goldsols nicht geeignet sein, da es für grobdisperse Sole zu hohe Werte ergibt, ein Umstand, der für die Abweichungen der experimentellen Ergebnisse Doerinckels von den nach der Keimtheorie zu erwartenden vielleicht verantwortlich ist.

The Svedberg,[2] der bei seinen Diffusionsbestimmungen an amikroskopischen Goldhydrosolen die Zsigmondysche Keimmethode zur Ermittelung ihres Dispersitätsgrades anwendete, unterzog diese Methode einer kurzen Untersuchung. Teils reduzierte er eine Goldchloridlösung unter Verwendung einer gewissen Menge Keimflüssigkeit und verdünnte dann das entstandene Sol unter Zusatz von Goldchlorid und Wasserstoffperoxyd auf $^1/_{50}$, teils führte er die Reduktion einer gleichkonzentrierten Goldchloridlösung unter Benutzung derselben Menge, aber auf $^1/_{50}$ verdünnter Keimflüssigkeit aus. Die Ermittelung der Teilchenkonzentration im Spaltultramikroskop ergab für die beiden Sole identische Resultate.

[1] Zeitschr. f. anorg. Ch. **63**, 344 (1909).

[2] Arkiv f. kemi usw. utg. af K. Svenska Vetenskapsakad., Bd. **4**, N:o 12 (1911). Die Existenz der Moleküle, Leipzig 1912, S. 83.

Die von mir ausgeführte Prüfung wurde derart ausgeführt, dass in dem System: Goldchlorid + Wasserstoffperoxyd + Keime + Wasser die Menge einer der Komponenten unter Konstanthalten der drei anderen variiert und die Teilchengrösse und damit die Teilchenkonzentration der entstandenen Sole durch Feststellung des Sedimentationsgleichgewichts oder der Fallgeschwindigkeit der Teilchen in oben beschriebener Weise ermittelt wurde.

A. Variation der Wasserstoffperoxydmenge.

Drei Proben von 50 ccm einer $HAuCl_4$-Lösung, deren Konzentration $3 . 10^{-4}$ Mol/Liter betrug, wurden mit H_2O_2 reduziert, die erste mit zwei, die zweite mit vier und die dritte mit acht Tropfen. Die Färbung trat in den verschiedenen Lösungen nach einer Zeit ein, die zu der H_2O_2-Menge etwa umgekehrt proportional war. Die Bestimmung der Fallgeschwindigkeit der Teilchen ergab für die erste Lösung $22{,}8 . 10^{-6}$, für die zweite $22{,}7 . 10^{-6}$ und für die dritte $23{,}6 . 10^{-6}$ cm/Sek., also innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler gleich grosse Werte.

Hieraus dürfte der Schluss zu ziehen sein, dass die Menge des zum Reduktionsgemisch zugesetzten Wasserstoffperoxyds keinen Einfluss auf den Dispersitätsgrad des entstandenen Kolloids hat.

B. Variation der Keimmenge.

Durch Reduktion einer $HAuCl_4$-Lösung von der Konzentration $3 . 10^{-5}$ Mol/Liter mit ein paar Tropfen H_2O_2 wurde eine Keimflüssigkeit (K) hergestellt.

Zu 2 ccm $HAuCl_4$-Lösung von der Konzentration $1 . 10^{-2}$ Mol/Liter wurden in sieben verschiedenen Proben 1, 2, 4, 8, 12, 16 und 20 ccm K zugesetzt und zudem so viel sehr reines Wasser, dass die Goldkonzentration immer denselben Wert betrug, also 25, 24, 22, 18, 14, 10 und 6 ccm. Die Teilchengrösse der gebildeten Sole wurde für die drei vom niedrigsten Dispersitätsgrad durch Feststellung der Fallgeschwindigkeit ihrer Teilchen und für die übrigen durch Ermittelung des Sedimentationsgleichgewichts bestimmt. Zur Feststellung des Sedimenta-

tionsgleichgewichts wurden höchstens zwei n-Reihen mit sechs Gliedern in jeder ermittelt, und die α-Werte dürften daher nur bis zu 10 Prozent sicher sein.

Tabelle 66.

Einfluss der Keimmenge auf die Teilchenzahl des gebildeten Sols. K = Keimflüssigkeit in ccm. n = Teilchenzahl pro 10^{-8} ccm. Goldkonzentration = $^1/_{14} . 10^{-2}$ Mol/Liter.

K	Temperatur	Fallgeschwindigkeit in 10^{-6} cm/Sek.	$\alpha/2{,}303$	Teilchendurchmesser in $\mu\mu$	n	$\frac{n}{K}$
1	299,6	38,5	—	181,0	23,7	23,7
2	299,6	27,3	—	152,4	39,7	19,8
4	299,6	20,1	—	130,7	62,8	15,7
8	301,0	—	115	105,2	120,6	15,1
12	301,0	—	82	94,0	169,3	14,1
16	301,0	—	60	84,7	231,1	14,4
20	301,0	—	48	78,6	289,3	14,5

Aus Tabelle 66, in der die Resultate zusammengestellt sind, ersieht man, dass die Teilchenzahl der an Keimflüssigkeit reicheren Sole eine deutliche Proportionalität zu der zugesetzten Keimmenge aufweist; $\frac{n}{K}$ hat sich für diese innerhalb der Fehlergrenzen als konstant herausgestellt. In den keimärmeren Solen scheint die Grösse der gebildeten Teilchen jedoch kleiner zu sein als die nach der Keimtheorie zu erwartende. Diese Abweichung von der Theorie dürfte eine möglicherweise nur scheinbare sein, da vielleicht das Stokessche Gesetz für diese grossen Teilchen nicht Gültigkeit besitzt und sie daher in der Tat grösser als die nach diesem Gesetz berechneten sind. Viel wahrscheinlicher scheint es jedoch, dass, falls Keime nur sparsam im Reduktionsgemisch vorkommen, Kristallisationszentren auch spontan gebildet werden, und es konnte auch wirklich durch die ultramikroskopische Untersuchung dieser Sole das Vorkommen amikroskopischen Goldes in denselben konstatiert werden.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung können also in folgender Weise zusammengefasst werden.

Wird eine Goldchloridlösung beim Zusatz von Keimen reduziert, so ist die Teilchenzahl des gebildeten Sols proportional der zugesetzten Keimmenge, sofern diese hinreichend gross ist. Im entgegengesetzten Fall bilden sich auch spontan Kristallisationszentren.

C. Einfluss der Konzentration des Reduktionsgemisches auf die Teilchenzahl des entstandenen Sols.

4 ccm einer $HAuCl_4$-Lösung von der Konzentration 1.10^{-2} Mol/Liter wurden mit 10 ccm Keimflüssigkeit (K_C), die nach dem S. 46 mitgeteilten Schema angefertigt war, versetzt, und sieben derartigen Mischungen so viel sehr reines Wasser beigemengt (11, 36, 86, 186, 260, 660 und 1460 ccm), dass die Verdünnungsgrade der sieben Lösungen sich wie 1, 2, 4, 8, 16, 32 und 64 verhielten. Zu denselben wurden ein paar Tropfen Wasserstoffperoxyd zugesetzt und die Teilchengrösse der entstandenen Sole durch Feststellung des Sedimentationsgleichgewichts der Teilchen ermittelt. Die Resultate sind in Tabelle 67 wiedergegeben.

Da in den sieben Lösungen gleich viel Gold und gleich viele Keime vorhanden sind, würden, falls das ausreduzierte Gold sich nur an den zugesetzten Keimen niederschlägt, die gebildeten Kolloide von derselben Teilchengrösse sein. Wie aus Tabelle 67 ersichtlich, haben sich

Tabelle 67.

Einfluss der Verdünnung des Reduktionsgemisches auf die Teilchengrösse des gebildeten Sols.

α bei einer und derselben Temperatur (23° C.) bestimmt.

Goldgehalt des Reduktionsgemisches in Mol/Liter	$\alpha/2{,}303$
16.10^{-4}	110
8.10^{-4}	106
4.10^{-4}	108
2.10^{-4}	111
1.10^{-4}	107
5.10^{-5}	95
$2{,}5.10^{-5}$	85

auch die erhaltenen α-Werte, die der Teilchengrösse proportional sind, innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler für alle die gebildeten Sole mit Ausnahme der zwei stärkst verdünnten als konstant herausgestellt. In diesen letzteren ist die Teilchengrösse niedriger ausgefallen, als zu erwarten war. Nebst den Ultramikronen enthielten sie amikroskopisches Gold.

Wie sich auch bei der Variation der Keimmenge herausstellte, dass in den an Keimen ärmeren Solen Kristallisationszentren spontan gebildet wurden, so scheint dies auch dann stattzufinden, wenn die Keime durch Verdünnung des Reduktionsgemisches von einander entfernt werden.

Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass bei der Reduktion von mit Keimen versetzten Goldchloridlösungen mit Wasserstoffperoxyd die Konzentration des Reduktionsgemisches keinen Einfluss auf die Teilchengrösse der gebildeten Sole hat, sofern das System nicht sehr verdünnt ist, in welchem Fall Kristallisationszentren auch spontan gebildet werden.

D. Einfluss der Grösse der zugesetzten Keime.

Zur Prüfung der Bedeutung der Grösse der Keime für ihre auslösende Wirkung habe ich einige Reduktionsreihen mit Keimsolen von verschiedenem Dispersitätsgrad ausgeführt.

Zu diesem Zweck wurden die nach dem Schema S. 46 angefertigten Keimhydrosole Au_P, K_A, K_B und K_C benutzt, in denen die Volumina der Teilchen sich, wie aus dem Schema leicht berechnet werden kann, etwa wie 1, 3, 6 und 700 bzw. verhalten. Durch Verdünnung dieser Sole, Au_P auf $\frac{1}{385}$, K_A auf $\frac{1}{77}$ und K_B auf $\frac{1}{11}$ der ursprünglichen Konzentration werden Sole von derselben Keimkonzentration wie K_C hergestellt.

Von $\frac{1}{385}$ Au_P, $\frac{1}{11}$ K_B und K_C wurden 10 ccm zu 4 ccm $HAuCl_4$-Lösung von der Konzentration $1 . 10^{-2}$ Mol/Liter zugesetzt und vier solchen Proben eines jeden Keimsols 11, 86, 260 und 1460 ccm sehr reines Wasser beigemengt. Diese wurden mit ein paar Tropfen Was-

serstoffperoxyd reduziert und die Teilchengrösse der entstandenen Sole in derselben Weise wie bei den im vorhergehenden beschriebenen Untersuchungen festgestellt. Von $\frac{1}{77}$ K_A war nur eine Probe von der grössten Konzentration untersucht worden, als die Untersuchung infolge dazwischenkommender Umstände abgebrochen werden musste. Tabelle 68 enthält die Resultate.

Tabelle 68.

Einfluss der Grösse der dem Reduktionsgemisch beigemengten Keime auf ihre auslösende Wirkung.

Keimhydrosol	$\alpha/2{,}303$			
	Goldgehalt: $16 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter	Goldgehalt: $4 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter	Goldgehalt: $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter	Goldgehalt: $25 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter
K_C	115	116	112	64
1/11 K_B	110	110	65	47
1/77 K_A	117	—	—	—
1/385 Au_P	115	113	108	—

Auch in diesem Fall scheinen sich bei zunehmender Verdünnung Kristallisationszentren spontan gebildet zu haben. Bei dem stärkst verdünnten der unter Zusatz von Au_P reduzierten Sole war sogar so viel amikroskopisches Gold ausgefallen, dass das Sedimentationsgleichgewicht desselben nicht bestimmt werden konnte.

Ein Einfluss der Grösse der Keime auf ihre auslösende Wirkung lässt sich durch diese Untersuchung jedoch nicht nachweisen.

Man hätte möglicherweise erwarten können, dass in den mit den kleinsten Keimen versetzten Reduktionsgemischen eine Bildung von amikroskopischem Gold schon bei grösseren Konzentrationen eintreten würde, da es wahrscheinlich erschien, dass diese Keime an Auslösungsvermögen den anderen unterlegen seien. Nach der Tabelle verhält es sich aber nicht so, sondern das Auftreten von amikroskopischem Gold bei den Reduktionen scheint — wie so oft in der Kolloidchemie, wo scheinbar unbedeutende Ursachen sehr grosse Veränderungen eines Systems herbeiführen können — wenn auch durch Verdünnung des

Reduktionsgemisches immer begünstigt, ein wenig zufälliger Natur zu sein.

Wir können also aus dieser Untersuchung schliessen, dass, wenn eine mit Keimen versetzte Goldchloridlösung mit Wasserstoffperoxyd reduziert wird, die Grösse dieser Keime von keiner Bedeutung für ihre auslösende Wirkung ist.

Die Zsigmondysche Keimmethode, die für eine Untersuchung der auf die spontane Bildung von Kristallisationszentren in einem übersättigten System einwirkenden Faktoren interessante Möglichkeiten darbietet, ist natürlich durch diese kurze Prüfung keineswegs erschöpfend behandelt worden. Diese Prüfung, zwecks Untersuchung der praktischen Anwendbarkeit der Methode zur Ermittelung der Grösse der Teilchen in Goldhydrosolen, hat jedoch folgende, in dieser Hinsicht wichtigen Ergebnisse geliefert:

1) Zsigmondys Ansicht über die Natur der Keimwirkung wurde bestätigt.

2) Werden Goldkeime zu einer Goldchloridlösung zugesetzt und diese mit Wasserstoffperoxyd reduziert, so schlägt sich das ausreduzierte Gold nur an den Keimen nieder, wenn sich in dem Reduktionsgemisch hinreichend viele Keime befinden, und wenn die Konzentration des Reduktionsgemisches hinreichend gross ist. Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so bilden sich auch spontan Kristallisationszentren.

3) Die Grösse der Keime ist für ihre auslösende Wirkung von keinem Belang.

Da keine bestimmten Grenzen für die Konzentration der Keime und des Reduktionsgemisches, innerhalb welcher keine Kristallisationszentren spontan entstehen, angegeben werden können, so ist es klar, dass man bei Anwendung der Keimmethode zur Ermittelung der Teilchengrösse hochdisperser Goldsole sich niemals mit nur einem Versuch begnügen darf, sondern dass wenigstens zwei parallele Versuche auszuführen sind, wobei sowohl die Menge der zugesetzten Keime als auch die Konzentration des ganzen Reduktionssystems variiert werden müssen. Nur in dem Falle, dass diese Versuche identische Resultate ergeben, sind sie zuverlässig.

2. Bestimmung der Fallgeschwindigkeit, des Sedimentationsgleichgewichts und der Grösse der Teilchen in Goldhydrosolen.

A. Bestimmung der Teilchengrösse.

Die Fallgeschwindigkeit und das Sedimentationsgleichgewicht wurden nach den oben beschriebenen Methoden bestimmt (die Fallgeschwindigkeit durch direkte Beobachtung).

Zur Ermittelung der Teilchengrösse wurde folgendes Verfahren benutzt. Eine gewisse Menge des Sols wurde einer gewissen Quantität Goldchloridlösung von bekanntem Gehalt zugesetzt, und in dieser Lösung durch Zusatz von ein paar Tropfen Wasserstoffperoxyd das Gold auf die zugesetzten Teilchen ausgefällt. Dadurch wurde eine Vergrösserung der Teilchen erzielt, die die folgende Auszählung der Teilchen ermöglichte. Diese Auszählung geschah durch mikroskopische Beobachtung einer Probe des erhaltenen sehr grobdispersen Sols, die in einer mikroskopischen Kammer von oben (S. 36) beschriebener Art eingeschlossen war. Das Präparat wurde am horizontalen Objekttisch befestigt. Die schweren Teilchen sanken allmählich zu Boden, wodurch sie, da ihre Brownsche Bewegung gering war, praktisch in eine Ebene orientiert wurden. Die Teilchen konnten daher unter Benutzung eines schwachen Objektivs (Leitz 3) im Mikroskop gleichzeitig beobachtet und gezählt werden. Dabei wurden verschiedene, der Konzentration entsprechende Blenden benutzt, die in das Okular eingesetzt wurden, und die einen gewissen Teil des Sehfeldes abgrenzten. Um die Teilchenkonzentration zu erhalten, musste das Volumen bestimmt werden, das der durch die Blende beobachteten Teilchenzahl entsprach. Zu diesem Zweck wurden teils die Durchmesser der kreisförmigen und die Seitenlänge der quadratischen Blenden mit Hilfe eines Objektmikrometers gemessen, teils der Abstand zwischen den Glaswänden an der beobachteten Stelle des Präparats unter Verwendung der Mikrometerschraube ermittelt, wobei im letzteren Fall auf die den Wänden anhaftenden Verunreinigungen[1] unter Benutzung eines Objektivs mit kleiner

[1] Diese Verunreinigungen konnten keineswegs mit den helleuchtenden grossen Goldteilchen verwechselt werden und übten also keinen störenden Einfluss auf die Auszählung derselben aus.

Sehtiefe (Zeiss E oder F) scharf eingestellt wurde. Bei dieser Bestimmung der Dicke des Präparats wurde natürlich auch darauf Rücksicht genommen, dass der an der Teilung der Mikrometerschraube abgelesene Abstand mit dem Lichtbrechungsindex von Wasser ($^4/_3$) zu multiplizieren ist, um einen richtigen Wert zu erhalten. Das Produkt aus der durch die Okularblende begrenzten Ebene des Präparats und der Dicke desselben ergibt, wie ersichtlich, das gesuchte Volumen.

Um die bei Bestimmung dieser Volumina schwer zu vermeidenden Fehler herabzudrücken, wurde die Auszählung der Teilchen bei verschiedenen Konzentrationen ausgeführt, wobei sechs verschiedene Blenden verwendet wurden. Die Briggschen Logarithmen der von ihnen abgegrenzten, in μ^3 ausgedrückten Volumina für den Fall, dass die an der Mikrometerschraube abgelesene Präparatdicke 10 μ betrug (in Wirklichkeit also $^4/_3 . 10\ \mu$), werden hier mitgeteilt.

Blende	Briggscher Logarithmus des Volumens in μ^3 bei der Präparatdicke $= {}^4/_3 . 10\ \mu$
Spiegel-	4,55482
4	4,86859
5	5,21385
6	5,41735
7	5,62209
8	5,78045

Die Blenden waren teils eine Spiegelblende mit quadratischer Öffnung, teils fünf dem Okular genau angepasste, kreisförmige, dünne Kupferplättchen, in deren Zentra mit grösster Sorgfalt runde Löcher eingebohrt waren.

Die Brownsche Bewegung der auszuzählenden Teilchen war ziemlich gering und konnte bei der schwachen Vergrösserung kaum wahrgenommen werden. Die Konzentrationsschwankungen verliefen daher sehr langsam. Um einen richtigen Mittelwert der Teilchenkonzentration zu bekommen, musste daher das Präparat mit Hilfe der Mikrometerschrauben des mikrophotographischen Objekttisches in regelmässiger Weise unter dem Mikroskop verschoben und eine Auszählung für jede Einstellung ausgeführt werden. Die Einzelverschiebungen waren für die kleineren Blenden etwa gleich ihrem Durchmesser und für die grösseren gleich ihrem Halbmesser. In dieser Weise wurde ein quadratisches Gebiet von höchstens 1 mm^2 Grösse untersucht.

Für die Teilchenkonzentration wurde der Mittelwert von wenigstens 100 Einzelwerten genommen.

In einer jeden der vier Ecken dieses Quadrates wurde die Präparatdicke ermittelt und der daraus erhaltene Mittelwert der Berechnung des der Blende entsprechenden Volumens zugrunde gelegt.

Nur in Ausnahmefällen waren die Wände des Präparats innerhalb eines so geringen Gebiets nicht parallel.

Jede Bestimmung des Abstandes zwischen den Wänden der mikroskopischen Kammer wurde mit grösster Sorgfalt ausgeführt und als Endresultat der Mittelwert zwischen wenigstens zehn Einzelbestimmungen genommen.

Da ein richtiger Wert der Goldkonzentration der Ausgangslösung von $HAuCl_4$ von Wichtigkeit war, wurde grosse Sorgfalt auf die Bestimmung desselben verwendet. Eine abgemessene Menge einer $HAuCl_4$-Lösung wurde in einem Quarztiegel mit Hydrazinchlorhydrat in Überschuss versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Nach Abrauchen der Hydrazin- und Ammoniumverbindungen wurde das übriggebliebene reine Gold gewogen. In dieser Weise wurden zwei parallele Analysen ausgeführt, von denen die eine 1,8055 g/Liter und die andere 1,8057 g/Liter ergab. Durch Verdünnung dieser Lösung wurde eine Ausgangslösung von der Konzentration $1 . 10^{-3}$ Mol/Liter hergestellt.

Bei dieser Untersuchung war die Absicht die, von den Ergebnissen der Prüfung der Zsigmondyschen Keimmethode in der Weise Gebrauch zu machen, dass bei Kenntnis der Keimmenge und des Goldgehalts eines Reduktionsgemisches die Teilchengrösse der entstandenen Sole berechnet und dadurch eine Stütze für die Teilchengrössebestimmung gewonnen wurde. Das zuerst benutzte Keimhydrosol K_C (siehe das Schema S. 46) stellte sich jedoch als nicht stabil heraus, und wurde mit der Zeit immer ärmer an Keimen — nach einer Woche war sogar eine Goldhaut an den Wänden des Gefässes zu sehen, in dem das Sol aufbewahrt wurde. In der ersten Messungsreihe, bei der dieses Sol zur Verwendung kam, konnten die Teilchengrössen also nicht von vornherein berechnet werden. Die Ergebnisse derselben dürfen jedoch nicht als mit der Keimtheorie in Widerspruch stehend betrachtet werden. Bei einer zweiten Messungsreihe wurde jedoch als Keimflüssigkeit das auf $^1/_{10}$ verdünnte K_B (siehe das Schema S. 46) verwendet. Dieses Sol

erwies sich als vollkommen stabil, und die Teilchengrössen der zweiten Reihe zeigten gute Übereinstimmung mit der Keimtheorie.

Der Einfachheit halber werden in der folgenden Darstellung der Untersuchungsresultate die untersuchten Sole mit *a* nach dem Typus *Au V a* bezeichnet und die zur Auszählung der Teilchen hergestellten mit *b* nach dem Typus *Au V b*. Die Verdünnungen werden durch davorgestellte Brüche angegeben. So bezeichnet z. B. $^1/_{10}$ *Au VI b* ein unter Verwendung des Goldhydrosols VI (*Au VI a*) als Keime hergestelltes und auf $^1/_{10}$ verdünntes Sol.

B. Erste Messungsreihe (Keimhydrosol = K_C).

Goldhydrosol V.

40 ccm $HAuCl_4$
10 » K_C
40 » H_2O
} wie *Au I* reduziert.

Goldkonzentration = $4{,}656 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter.

Die Teilchengrösse.

Au V b = { 20 ccm $HAuCl_4$; 20 » *Au V a* ; 20 » H_2O } wie *Au I* reduziert.

Tabelle 69.

$^1/_{10}$ *Au V b*. Blende 4.

n	D in $^4/_3$ µ	$\frac{10\,n}{D}$ Einzelwert	$\frac{10\,n}{D}$ Mittelwert	Teilchenzahl pro 1000 μ^3
20,13	20,4	9,86		
19,84	19,5	10,17		
12,20	12,3	9,92		
12,92	13,0	9,93		
11,80	11,5	10,26	10,03	0,1356

$\varphi = 1{,}170^{-15}$ ccm.
$d = 130{,}7$ µµ.

n = beobachtete Teilchenzahl. D = Abstand zwischen den Glaswänden an der beobachteten Stelle der mikroskopischen Kammer.

Die Fallgeschwindigkeit.

Tabelle 70.

$T = 289°,5.$

Zeit in Minuten	Fallstrecke in μ	$\gamma \cdot 10^6$ cm/Sek.
10	93	15,5
15	140	15,6
18	167	15,5
20	182	15,2
22	205	15,5
24	229	15,4
25	231	15,4
30	277	15,4
31	289	15,6
32	296	15,4
35	327	15,6
37	350	15,6
38	350	15,3
41	380	15,4
46	426	15,4
49	448	15,2
52	479	15,3
69	638	15,4

Tabelle 71.

$\gamma_1 \cdot 10^5$ in C. G. S.	$\gamma \cdot 10^6$ in cm/Sek.	d in μμ
1096	15,4	130,2

Zur Berechnung des Teilchendurchmessers aus der Fallgeschwindigkeit ist hier wie im folgenden die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes vorausgesetzt worden.

Das Sedimentationsgleichgewicht.

Tabelle 72.

$T = 290°,0.$ $h = 10$ μ.

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
1055	3,023	240
560	2,748	223
334	2,524	221
201	2,303	223
120	2,079	
72	1,860	
43	1,635	

Tabelle 73.

$T = 290°,0.$ $h = 10$ μ.

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
1722	3,236	237
897	2,593	218
588	2,769	216
348	2,541	233
194	2,288	
121	2,083	
80	1,903	
41	1,610	

Tabelle 74.

$T = 290°,0.$

Versuchsreihe	$\alpha/2{,}303$
72	227
73	226

$\alpha_{med.} = 2{,}303 \,.\, 226.$

Goldhydrosol VI.

20 ccm $HAuCl_4$
10 » K_C
60 » H_2O
} wie $Au\,I$ reduziert.

Goldkonzentration $= 2{,}434 \,.\, 10^{-4}$ Mol/Liter.

Die Teilchengrösse.

$Au\,VI\,b =$ { 20 ccm $HAuCl_4$; 20 » $Au\,VI\,a$; 20 » H_2O } wie $Au\,I$ reduziert.

Tabelle 75.

$^1/_{10}$ $Au\,VI\,b.$

Blende	n	D in $^4/_3$ μ	$\frac{10\,n}{D}$	Teilchenzahl pro 1000 μ^3 Einzelwert	Mittelwert
Spiegel-	12,89	27,4	4,70	0,1302	
4	22,07	23,3	9,47	0,1282	0,1292

$\varphi = 6{,}415 \,.\, 10^{-16}$ ccm.
$d = 107{,}0$ μμ.

Die Fallgeschwindigkeit.

Tabelle 76.

$T = 289°,8.$

Zeit in Minuten	Fallstrecke in μ	$\gamma \cdot 10^6$ cm/Sek.
8,5	53,2	10,4
9	56,2	10,4
10	62,3	10,4
11	68,4	10,4
12	76,0	10,5
12,5	79,0	10,5
14	88,1	10,5
15	92,7	10,3
16	98,8	10,3
17	104,9	10,3
18	114,0	10,5
19	118,6	10,4
20	124,6	10,4
21	132,2	10,5
22	136,8	10,4

Tabelle 77.

$\eta \cdot 10^5$ in C. G. S.	$\gamma \cdot 10^6$ in cm/Sek.	d in μμ
1088	10,4	106,5

Das Sedimentationsgleichgewicht.

Tabelle 78.

$T = 289°,4.$ $h = 10$ μ.

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
1452	3,162	121
988	2,995	124
826	2,917	139
565	2,752	128
438	2,641	129
359	2,555	121
238	2,376	
167	2,223	
129	2,110	
99	1,996	
89	1,950	

Tabelle 79.

$T = 288°,0.$ $h = 20$ μ.

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
1432	3,156	121
750	2,875	121
445	2,648	121
268	2,428	
141	2,149	
84	1,922	

Tabelle 80.

$T = 289°,0$. $h = 20$ μ.

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
1148	3,060	119
659	2,819	119
378	2,577	122
221	2,344	
128	2,107	
70	1,843	

Tabelle 81.

$T = 289°,0$. $h = 10$ μ.

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
1871	3,272	130
1439	3,158	132
1132	3,054	132
794	2,900	132
596	2,775	127
416	2,619	124
312	2,494	
233	2,367	
182	2,260	
128	2,107	
103	2,011	
75	1,875	

Tabelle 82.

Versuchsreihe	T	$\alpha/2{,}303$	$\alpha/2{,}303$ bei $T = 290°,0$
78	289,4	127	127
79	288,0	121	120
80	289,0	120	120
81	289,6	130	130

$\alpha_{med.} = 2{,}303 \cdot 124.$

Goldhydrosol VII.

$$\left.\begin{array}{lll} 10 & \text{ccm} & HAuCl_4 \\ 10 & » & K_C \\ 70 & » & H_2O \end{array}\right\} \text{wie } Au\ I \text{ reduziert.}$$

Goldkonzentration $= 1{,}323 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter.

Die Teilchengrösse.

$$Au\ VII\,b = \left\{\begin{array}{lll} 20 & \text{ccm} & HAuCl_4 \\ 10 & » & Au\ VII\,a \\ 30 & » & H_2O \end{array}\right\} \text{wie } Au\ I \text{ reduziert.}$$

Tabelle 83.

$^1/_{10}$ *Au VII b.*

Blende	n	D in $^4/_3$ μ	$\frac{10\,n}{D}$	Teilchenzahl pro 1000 μ^3 Einzelwert	Mittelwert
4	16,04	42,0	3,82	0,0517	
5	12,34	13,9	8,88	0,0543	0,0530

$\varphi = 4{,}251 \cdot 10^{-16}$ ccm.

$d = 93{,}3$ μμ.

Das Sedimentationsgleichgewicht.

Tabelle 84.

$T = 290°{,}0$. $h = 30$ μ.

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
1315	3,119	86,6
723	2,859	83,5
407	2,610	75,7
219	2,340	
128	2,107	
85	1,929	

Tabelle 85.

$T = 289°{,}0$. $h = 20$ μ.

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
1486	3,172	79,8
1109	3,045	82,1
764	2,883	89,9
592	2,772	96,5
342	2,534	85,4
244	2,388	
146	2,164	
100	2,000	
71	1,851	

Tabelle 86.

$T = 288°{,}0$. $h = 30$ μ.

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
1368	3,136	82,6
853	2,931	86,2
418	2,621	81,4
247	2,393	
143	2,155	
77	1,888	

Tabelle 87.

Versuchsreihe	T	$\alpha/2{,}303$	$\alpha/2{,}303$ bei $T = 290°{,}0$
84	290,0	81,9	81,9
85	289,0	86,8	86,5
86	288,0	83,4	82,8

$\alpha_{med.} = 2{,}303 \cdot 83{,}7$.

Goldhydrosol VIII.

10 ccm $HAuCl_4$
20 » K_C
60 » H_2O
} wie *Au I* reduziert.

Goldkonzentration $= 1{,}534 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter.

Die Teilchengrösse.

$$Au\ VIII\,b = \left\{\begin{array}{lll} 20 & \text{ccm} & H\,Au\,Cl_4 \\ 10 & \text{»} & Au\ VIII\,a \\ 30 & \text{»} & H_2O \end{array}\right\} \text{wie } Au\ I \text{ reduziert.}$$

Tabelle 88.

Au VIII b.

Verdünnung	Blende	n	D in $^4/_3$ µ	$\frac{10\,n}{D}$	Teilchenzahl pro 1000 μ^3 Einzelwert	Mittelwert
$^1/_{20}$	6	10,21	8,6	11,88	0,0455	
$^1/_{20}$	6	15,59	13,1	11,90	0,0455	
$^1/_{10}$	5	16,43	11,0	14,94	0,0913	0,0911

$\varphi = 2{,}868 \cdot 10^{-16}$ ccm.

$d = 81{,}9$ µµ.

Das Sedimentationsgleichgewicht.

Tabelle 89.

$T = 289°{,}0$. $h = 40$ µ.

n_4	log n_4	$a/2{,}303$
944	2,975	59,2
560	2,748	52,0
342	2,534	56,2
184	2,265	
133	2,124	
72	1,860	

Tabelle 90.

$T = 289°{,}0$. $h = 20$ µ.

n_4	log n_4	$a/2{,}303$
1330	3,124	58,0
975	2,989	55,4
782	2,893	57,4
592	2,772	56,6
449	2,652	55,0
331	2,520	51,2
268	2,428	52,8
211	2,324	
160	2,204	
124	2,093	
98	1,992	
80	1,905	
62	1,794	

Tabelle 91.

$T = 290°,0$. $h = 40$ μ.

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
1400	3,146	59,2
809	2,908	54,8
471	2,673	59,5
272	2,435	52,2
178	2,250	
91	1,959	
64	1,809	

Tabelle 92.

$T = 289°,0$. $h = 30$ μ.

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
1102	3,042	52,4
817	2,912	54,3
511	2,708	53,9
355	2,550	59,6
259	2,413	
182	2,260	
115	2,061	
68	1,835	

Tabelle 93.

Versuchsreihe	T	$\alpha/2{,}303$	$\alpha/2{,}303$ bei $T = 290°,0$
89	289,4	55,8	55,7
90	289,0	55,2	55,0
91	290,8	56,4	56,5
92	289,0	55,1	54,9

$\alpha_{med.} = 2{,}303 \,.\, 55{,}5.$

C. **Zweite Messungsreihe (Keimhydrosol = $^1/_{10}$ K_B).**

Goldhydrosol IX.

$$\left.\begin{array}{lll} 40 & \text{ccm} & HAuCl_4 \\ 10 & \text{»} & K \\ 40 & \text{»} & H_2O \end{array}\right\} \text{wie } Au\ I \text{ reduziert.}$$

Goldkonzentration $= 4{,}009 \,.\, 10^{-4}$ Mol/Liter.

Die Teilchengrösse.

$$Au\ IX\,b = \left\{\begin{array}{lll} 20 & \text{ccm} & HAuCl_4 \\ 10 & \text{»} & Au\ IX\,a \\ 70 & \text{»} & H_2O \end{array}\right\} \text{wie } Au\ I \text{ reduziert.}$$

Tabelle 94.

$^1/_{10}$ *Au IX b.* Blende 6.

n	D in $^4/_3$ μ	$\frac{10\,n}{D}$ Einzelwert	$\frac{10\,n}{D}$ Mittelwert	Teilchenzahl pro 1000 μ^3
11,6	12,3	9,41		
10,4	11,0	9,46		
14,2	15,3	9,27	9,38	0,0359

$\varphi = 1{,}142 \cdot 10^{-15}$ ccm.

$d = 129{,}7$ μμ.

Die Fallgeschwindigkeit.

Tabelle 95.

$T = 290°{,}0.$

Zeit in Minuten	Fallstrecke in μ	$\gamma \cdot 10^6$ in cm/Sek.
7	68	16,2
8	78	16,2
10	94	15,8
11	103	15,6
12	114	15,8
13	122	15,6
14	129	15,4
15	144	16,0
16	149	15,5
17	157	15,4

Tabelle 96.

$\gamma_1 \cdot 10^5$ in C. G. S.	$\gamma \cdot 10^6$ in cm/Sek.	d in μμ
1058	15,7	129,0

Das Sedimentationsgleichgewicht.

Tabelle 97.

$T = 292°{,}1.$ $h = 10$ μ.

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
1191	3,076	253
700	2,845	232
372	2,570	201
212	2,326	202
116	2,064	
83	1,917	
58	1,765	
33	1,519	

Tabelle 98.

$T = 292°{,}1.$ $h = 10$ μ.

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
1208	3,082	220
733	2,865	220
465	2,667	230
248	2,394	217
160	2,204	
96	1,983	
56	1,748	
34	1,527	

Tabelle 99.

$T = 292°,1$. $h = 10$ μ.

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
1276	3,106	219
796	2,901	216
467	2,669	
295	2,470	

Tabelle 100.

Versuchsreihe	T	$\alpha/2{,}303$	$\alpha/2{,}303$ bei $T = 290°,0$
97	292,1	222	224
98	292,1	222	224
99	292,1	218	220

$\alpha_{med.} = 2{,}303 \,.\, 223.$

Goldhydrosol X.

30 ccm $H\,Au\,Cl_4$
10 » K
60 » H_2O
} wie *Au 1* reduziert.

Goldkonzentration $= 3{,}009 \,.\, 10^{-4}$ Mol/Liter.

Die Teilchengrösse.

$Au\,X\,b =$ { 20 ccm $H\,Au\,Cl_4$; 10 » $Au\,X\,a$; 70 » H_2O } wie *Au 1* reduziert.

Tabelle 101.

$^1/_{10}$ *Au X b.*

Blende	n	D in $^4/_3$ μ	$\frac{10\,n}{D}$	Teilchenzahl pro 1000 μ^3 Einzelwert	Mittelwert
5	9,9	16,9	5,87	0,0359	
5	8,7	14,6	5,96	0,0364	
7	13,1	8,5	15,29	0,0365	0,0363

$\varphi = 8{,}44 \,.\, 10^{-16}$ ccm.
$d = 117{,}2$ μμ.

Die Fallgeschwindigkeit.

Tabelle 102.

$T = 290°,0.$

Zeit in Minuten	Fallstrecke in μ	$\gamma \cdot 10^6$ in cm/Sek.
10	79	13,2
11	88	13,3
12	94	13,1
13	99	12,7
14	105	12,5
15	117	13,0
16	126	13,1
17	132	13,0
18	140	13,0
19	147	12,9
20	155	12,9
21	161	12,8
22	170	12,9
23	179	13,0
24	185	12,9

Tabelle 103.

$\eta \cdot 10^5$ in C. G. S.	$\gamma \cdot 10^6$ in cm/Sek.	d in μμ
1082	12,9	118,1

Das Sedimentationsgleichgewicht.

Tabelle 104.

$T = 290°,4.$ $h = 10$ μ.

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
1496	3,175	178
948	2,977	159
643	2,798	160
469	2,671	169
289	2,461	
220	2,342	
144	2,158	
99	1,997	

Tabelle 105.

$T = 289°,4.$ $h = 10$ μ.

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
1035	3,015	175
644	2,809	155
462	2,665	170
308	2,489	
221	2,344	
143	2,155	

Tabelle 106.

$T = 289°,5$. $h = 15$ µ.

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
1271	3,104	161
656	2,817	164
380	2,580	171
239	2,378	
120	2,079	
65	1,810	

Tabelle 107.

Versuchsreihe	T	$\alpha/2{,}303$
104	290,4	167
105	289,4	167
106	289,5	165

$\alpha_{med.} = 2{,}303 \cdot 166.$

Goldhydrosol XI.

20 ccm $H\,Au\,Cl_4$
10 » K
70 » H_2O
} wie *Au I* reduziert.

Goldkonzentration $= 2{,}009 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter.

Die Teilchengrösse.

Au XI b = { 20 ccm $H\,Au\,Cl_4$; 10 » *Au XI a* ; 70 » H_2O } wie *Au I* reduziert.

Tabelle 108.

$^1/_{16}$ *Au XI b*. Blende 5.

n	D in $^4/_3$ µ	$\frac{10\,n}{D}$ Einzelwert	$\frac{10\,n}{D}$ Mittelwert	Teilchenzahl pro 1000 μ^3
11,62	19,2	6,05		
11,32	19,2	5,90		
8,89	15,2	5,85	5,93	0,0362

$\varphi = 5{,}674 \cdot 10^{-16}$ ccm.

$d = 102{,}6$ µµ.

Die Fallgeschwindigkeit.

Tabelle 109.

$T = 289°,7$

Zeit in Minuten	Fallstrecke in μ	$\gamma \cdot 10^6$ in cm/Sek.
10	61	10,2
11	64	9,7
12	71	9,9
13	76	9,8
14	84	10,0
15	90	10,0
16	91	9,5
17	99	9,7
18	108	10,0
19	117	10,3
20	120	10,0
21	126	10,0
22	129	9,8
23	134	9,7
24	141	9,8

Tabelle 110.

$\gamma_1 \cdot 10^5$ in C. G. S.	$\gamma \cdot 10^6$ in cm/Sek.	d in μμ
1090	9,9	103,6

Das Sedimentationsgleichgewicht.

Tabelle 111.

$T = 289°,8$. $h = 20$ μ.

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
1262	3,101	112
861	2,935	113
553	2,743	116
361	2,557	114
160	2,204	
108	2,035	
66	1,816	
45	1,649	

Tabelle 112.

$T = 280°,0$. $h = 10$ μ.

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
1355	3,132	113
1074	3,031	117
811	2,909	114
649	2,812	119
508	2,706	120
386	2,587	120
283	2,451	116
221	2,344	
163	2,212	
130	2,114	
95	1,979	
73	1,864	
56	1,748	
44	1,641	

Tabelle 113.

$T = 290°,0 \quad h = 15$ μ.

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
1507	3,178	106
1005	3,002	110
684	2,835	112
472	2,674	112
350	2,544	
221	2,345	
145	2,161	
101	2,004	

Tabelle 114.

$T = 390°,0$

Versuchsreihe	$\alpha/2{,}303$
111	114
112	117
113	110

$\alpha_{med.} = 2{,}303 \cdot 113{,}7$

Goldhydrosol XII.

15 ccm $H\,Au\,Cl_4$
10 » K
75 » H_2O
} wie *Au I* reduziert.

Goldkonzentration $= 1{,}509 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter.

Die Teilchengrösse.

Au XII b = { 20 ccm $H\,Au\,Cl_4$; 10 » *Au XII a* ; 70 » H_2O } wie *Au I* reduziert.

Tabelle 115.

$^1/_{20}$ *Au XII b.*

Blende	n	D in $^4/_3$ μ	$\frac{10\,n}{D}$	Teilchenzahl pro 1000 μ³ Einzelwert	Mittelwert
7	19,2	25,3	7,59	0,0181	
8	22,8	21,3	10,70	0,0178	
8	16,9	15,8	10,70	0,0178	0,0179

$\varphi = 4{,}298 \cdot 10^{-16}$ ccm.

$d = 93{,}6$ μμ.

Die Fallgeschwindigkeit.

Tabelle 116.

$T = 291°,2$

Zeit in Minuten	Fallstrecke in μ	$\gamma \cdot 10^6$ in cm/Sek.
6	30	8,3
8	38	7,9
10	50	8,3
11	55	8,4
12	62	8,6
13	67	8,6
14	71	8,4
15	74	8,3
16	79	8,2
17	85	8,7
18	90	8,3
19	99	8,7
20	103	8,6
21	106	8,4
22	114	8,6

Tabelle 117.

$\gamma_1 \cdot 10^5$ in C. G. S.	$\gamma \cdot 10^6$ in cm/Sek.	d in μμ
1056	8,4	94,3

Das Sedimentationsgleichgewicht.

Tabelle 118.

$T = 291°,5$. $h = 20$ μ.

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
1528	3,184	82,9
948	2,977	78,1
740	2,869	87,7
468	2,670	87,3
332	2,521	
225	2,352	
147	2,167	
95	1,978	

Tabelle 119.

$T = 290°,6$. $h = 10$ μ.

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
1466	3,166	87,6
1107	3,044	83,3
953	2,979	85,9
796	2,901	83,9
635	2,803	89,1
521	2,717	86,1
435	2,638	84,8
361	2,557	85,0
292	2,465	
239	2,378	
196	2,292	
170	2,230	
23	2,090	
107	2,028	
91	1,960	
76	1,877	

Tabelle 120.

$T = 291°,0$. $h = 20$ μ.

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
1191	3,076	87,0
764	2,883	88,3
495	2,695	82,3
337	2,527	79,0
240	2,380	
150	2,177	
109	2,037	
79	1,895	

Tabelle 121.

Versuchsreihe	T	$\alpha/2{,}303$	$\alpha/2{,}303$ bei $T = 290°{,}0$
118	291,5	84,0	84,5
119	290,6	85,7	85,8
120	291,0	84,2	84,5

$\alpha_{med.} = 2{,}303 \,.\, 84{,}9.$

Goldhydrosol XIII.

10 ccm $HAuCl_4$
10 » K
80 » H_2O
} wie *Au I* reduziert.

Goldkonzentration $= 1{,}009 \,.\, 10^{-4}$ Mol/Liter.

Die Teilchengrösse.

Au XIII b = { 20 ccm $HAuCl_4$; 10 » *Au XIII a* ; 70 » H_2O } wie *Au I* reduziert.

Tabelle 122.

$^1/_{10}$ *Au XIII b.* Blende 6.

n	D in $^4/_3$ µ	$\frac{10\,n}{D}$ Einzelwert	$\frac{10\,n}{D}$ Mittelwert	Teilchenzahl pro 1000 μ^3
13,8	14,8	9,33		
12,1	13,1	9,24		
12,6	13,3	9,47	9,35	0,0358

$\varphi = 2{,}883 \,.\, 10^{-16}$ ccm.
$d = 82{,}0$ µµ.

Das Sedimentationsgleichgewicht.

Tabelle 123.

$T = 290°,3$. $h = 40$ μ.

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
661	2,820	58,3
381	2,581	57,2
223	2,348	57,3
123	2,121	
79	1,895	
46	1,660	

Tabelle 124.

$T = 289°,0$. $h = 30$ μ.

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
1294	3,112	59,2
879	2,944	59,3
524	2,719	54,8
341	2,533	51,3
252	2,401	
171	2,233	
115	2,061	
83	1,917	

Tabelle 125.

$T = 290°,8$. $h = 20$ μ

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
1230	3,090	58,4
918	2,963	55,6
656	2,817	52,4
516	2,713	53,6
400	2,602	53,9
311	2,492	53,6
232	2,366	53,1
187	2,272	
153	2,185	
121	2,083	
92	1,962	
70	1,848	
55	1,741	
42	1,622	

Tabelle 126.

Versuchreihe	T	$\alpha/2{,}303$	$\alpha/2{,}303$ bei $T = 290°,0$
123	290,3	57,6	57,6
124	289,0	56,2	56,0
125	290,8	54,4	54,6

$\alpha_{med.} = 2{,}303 \,.\, 56{,}1.$

Goldhydrosol XIV.

$$\left.\begin{array}{lll} 5 & \text{ccm} & H\,Au\,Cl_4 \\ 10 & \text{»} & K \\ 85 & \text{»} & H_2O \end{array}\right\} \text{wie } Au\ I \text{ reduziert.}$$

Goldkonzentration $= 0{,}509 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter.

Die Teilchengrösse.

$$Au\ XIV\,b = \left\{\begin{array}{lll} 20 & \text{ccm} & H\,Au\,Cl_4 \\ 10 & \text{»} & Au\ XIV\,a \\ 70 & \text{»} & H_2O \end{array}\right\} \text{wie } Au\ I \text{ reduziert.}$$

Tabelle 127.

$^1/_{10}$ *Au XIV b.*

Blende	n	D in $^4/_3$ µ	$\frac{10\,n}{D}$	Teilchenzahl pro 1000 µ³ Einzelwert	Mittelwert
5	12,0	20,4	5,88	0,0359	
6	15,7	16,4	9,57	0,0366	
7	11,0	7,4	14,86	0,0355	0,0360

$\varphi = 1{,}445 \cdot 10^{-16}$ ccm.

$d = 65{,}1$ µµ.

Das Sedimentationsgleichgewicht.

Tabelle 128.

$T = 290°{,}5$. $h = 50$ µ.

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
356	2,552	30,8
248	2,394	26,1
167	2,223	28,3
123	2,090	
101	2,003	
63	1,798	

Tabelle 129.

$T = 291°{,}0$. $h = 50$ µ.

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
348	2,541	29,4
274	2,437	29,0
190	2,279	26,3
149	2,173	28,6
90	1,954	
72	1,856	
57	1,754	
40	1,600	

Tabelle 130.

$T = 290°,0$. $h = 40$ μ.

n_4	log n_4	$\alpha/2{,}303$
324	2,510	27,7
252	2,401	27,0
224	2,350	27,3
179	2,253	29,6
134	2,127	29,0
90	1,956	
73	1,862	
64	1,803	
46	1,660	
35	1,546	

Tabelle 131.

Versuchsreihe	T	$\alpha/2{,}303$	$\alpha/2{,}303$ bei $T = 290°,0$
128	290,5	28,4	28,4
129	291,0	28,3	28,4
130	290,5	28,1	28,1

$\alpha_{med.} = 2{,}303 \,.\, 28{,}3.$

3. Endergebnisse.

In Tabelle 132 sind die Endergebnisse dieser Untersuchung eingetragen worden. Der Kürze wegen sind dort die aus der Bestimmung des Teilchenvolumens, der Fallgeschwindigkeit und des Sedimentationsgleichgewichts gewonnenen Resultate dadurch gekennzeichnet, dass derselben Zeile, in der sie eingeführt worden sind, T., F. oder S. bzw. vorangestellt worden ist.

Die Werte der Avogadroschen Konstante sind teils aus dem Sedimentationsgleichgewicht und der direkten Teilchengrössenbestimmung, teils aus dem Sedimentationsgleichgewicht und dem aus der Fallgeschwindigkeit mit Hilfe des Stokesschen Gesetzes berechneten Durchmesser ermittelt worden. Der Mittelwert der ersteren beträgt $60{,}52 \,.\, 10^{22}$ und der letzteren $60{,}42 \,.\, 10^{22}$.

Tabelle 132.

Sol		φ in 10^{-16} ccm	d in $\mu\mu$	$\alpha/2{,}303$ pro cm	$N \cdot 10^{-22}$
V	T.	11,70	130,7	—	59,7
	F.	—	130,2	—	60,5
	S.	—	—	226	—
VI	T.	6,42	107,0	—	59,7
	F.	—	106,5	—	60,6
	S.	—	—	124	—
VII	T.	4,25	93,3	—	60,9
	S.	—	—	83,7	—
VIII	T.	2,87	81,9	—	59,8
	S.	—	—	55,5	—
IX	T.	11,42	129,7	—	60,4
	F.	—	129,0	—	61,3
	S.	—	—	223	—
X	T.	8,44	117,2	—	60,8
	F.	—	118,1	—	59,5
	S.	—	—	166	—
XI	T.	5,67	102,6	—	62,0
	F.	—	103,6	—	60,4
	S.	—	—	113,7	—
XII	T.	4,30	93,6	—	61,1
	F.	—	94,3	—	59,8
	S.	—	—	84,9	—
XIII	T	2,88	82,0	—	60,2
	S.	—	—	56,1	—
XIV	T.	1,445	65,1	—	60,6
	S.	—	—	28,3	—

Wie aus der Tabelle ersichtlich, scheint zwischen der kinetischen Energie eines Teilchens und seiner Masse kein Zusammenhang zu bestehen. Obwohl das Teilchenvolumen in den Proportionen 1 bis 8 variiert worden ist, haben doch die Messungen an den verschiedenen Solen innerhalb der Grenze der Versuchsfehler gleich grosse N-Werte ergeben. Es kann kein Gang in der Abweichung dieser Werte vom Mittelwert verspürt werden.

Ferner ist der erhaltene Wert der Avogadroschen Konstante mit denjenigen identisch, die man auf anderen zuverlässigeren Wegen gefunden hat. Hierdurch ist gemäss der auf S. 19 entwickelten Betrachtung eine neue Bestätigung der Richtigkeit dieser Werte erlangt worden.

Als Endergebnis dieser Untersuchung kann daher für die Avogadrosche Konstante der Wert $60{,}5 \cdot 10^{22}$ angegeben werden.

In Tabelle 132 sind auch die durch Auszählung der Teilchen innerhalb eines gewissen Volumens erhaltenen Werte der Teilchendurchmesser mit denjenigen zusammengestellt, die aus der Fallgeschwindigkeit unter Ausgang von der Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes erhalten worden sind. Die gute Übereinstimmung zwischen den nach diesen verschiedenen Methoden festgestellten Grössen zeigt, dass sich der Reibungswiderstand, den die Teilchen in den untersuchten Goldsolen bei Verschiebungen mit konstanter Geschwindigkeit im Dispersionsmittel erfahren, gut nach dem Stokesschen Gesetz berechnen lässt.

Um die gute Übereinstimmung der Ergebnisse der zweiten Messungsreihe mit der Zsigmondyschen Keimtheorie deutlicher hervortreten zu lassen, sind in der Tabelle 133 die Teilchenkonzentrationen der Sole IX—XIV zusammengestellt worden.

Tabelle 133.

Sol	Teilchenzahl pro 10^5 μ^3
IX	3,59
X	3,63
XI	3,62
XII	3,58
XIII	3,58
XIV	3,59

Die Sole, denen gleichviele Keime zugesetzt wurden, sollten nach der Keimtheorie gleichviele Teilchen auf ein gewisses Volumen enthalten. Die Teilchenkonzentration hat sich auch, wie aus der Tabelle hervorgeht, als konstant herausgestellt.

4. Über die Fehlerquellen der Methode und eine Schätzung der Zuverlässigkeit des erhaltenen Wertes der AVOGADROschen Konstante.

Wenn man sicher sein könnte, dass die Abweichungen der erhaltenen N-Werte von ihrem Mittelwert nur auf Rechnung des Zufalls zu schreiben wären, würde sich der wahrscheinliche Fehler dieses Mittelwerts ganz einfach gemäss der Methode der kleinsten Quadrate berechnen lassen. Da man jedoch von vornherein nicht wissen kann, ob nicht systematische Fehler die Zuverlässigkeit des Endresultats beeinflussen, ist es notwendig, eine Erörterung der möglichen Fehlerquellen der Methode zu geben, um auf diesem Wege Auskunft über die Genauigkeit des erhaltenen Wertes zu erhalten.

Die grösste Fehlerquelle bei der Bestimmung des Teilchenvolumens dürfte die Schwierigkeit sein, das der beobachteten Teilchenzahl entsprechende Volumen exakt anzugeben. Die durch die verschiedenen Blenden beobachteten Gebiete des Präparats konnten nicht so genau ermittelt werden, dass nicht ein Fehler von höchstens 2 Prozent möglich wäre, und bei der Bestimmung des Abstands zwischen den Glaswänden der mikroskopischen Kammer an der beobachteten Stelle dürfte ein Fehler von höchstens 1 Prozent denkbar sein. Die obere Fehlergrenze des der ermittelten Teilchenzahl entsprechenden Volumens kann also zu 3 Prozent angegeben werden.

Die Unsicherheit der ermittelten Teilchenzahlen dürfte nicht mehr als 1 Prozent betragen.

Die obere Fehlergrenze der Goldgehaltsbestimmung der Ausgangslösung von $HAuCl_4$ mag auf 0,3 Prozent geschätzt werden. Bei der Bereitung und Verdünnung der Sole wurden die Flüssigkeitsmengen in sorgfältig gereinigten Büretten mit möglichst grosser Präzision abgemessen. Insgesamt dürfte jedoch das aus den sukzessiven Verdünnungen berechnete Verhältnis der Teilchenzahlen in den Solen a und b bis auf 1 Prozent unsicher sein.

Wenn wir die Unsicherheit der Bestimmung von α auf höchstens 2 Prozent schätzen, resultiert hieraus für die aus der direkten Teilchengrössenbestimmung und dem Sedimentationsgleichgewicht ermittelten N-Werte eine obere Fehlergrenze von 7,3 Prozent oder rund 5 Einheiten.

In derselben Weise können wir für die aus der Fallgeschwindigkeit und dem Sedimentationsgleichgewicht berechneten N-Werte den Maximalfehler auf 4 Prozent schätzen oder abgerundet 3 Einheiten, wenn für die γ-Bestimmung und den Wert der inneren Reibung eine obere Fehlergrenze von 1 bzw. 0,5 Prozent angenommen werden.

Von den Abweichungen der erhaltenen N-Werte vom Mittelwert ist natürlich keine so gross wie die im Vorhergehenden ermittelten Maximalfehler, teils aus dem Grunde, weil die oberen Fehlergrenzen ziemlich hoch angenommen wurden, teils und hauptsächlich deshalb, weil die Fehlerquellen zahlreich sind und die Wahrscheinlichkeit dafür, dass sie alle in derselben Richtung wirken sollten, also sehr gering ist.

Eine nähere Betrachtung der Fehlerquellen zeigt auch, dass von diesen eigentlich nur eine systematisch sein könnte. Es scheint nämlich, als ob bei der Teilchenzählung die Möglichkeit nicht als ausgeschlossen betrachtet werden kann, dass die Teilchen bisweilen in juxtapositive Stellung zu einander treten können, wodurch sich einige der Zählung entziehen. Bedenkt man jedoch, dass die Lineardimensionen der Teilchen im Verhältnis zum durchschnittlichen Abstand zwischen ihnen sehr unbedeutend sind, so muss man doch zugeben, dass solche Gelegenheiten sehr selten sein müssen. Eine derartige Juxtaposition muss auch sehr ausgeprägt sein, wenn wirklich zwei Teilchen für nur eines gehalten werden sollen. Bei der Auszählung konzentrierter Sole würde sich auch ein derartiger Fehler mehr geltend machen als für die an Teilchen ärmeren. In der zweiten Messungsreihe müssten demzufolge die bei geringerer Präparatdicke unter Benutzung der grösseren Blenden ermittelten Teilchenzahlen höher ausgefallen sein als die anderen. Ein derartiger Gang in den Ergebnissen kann jedoch nicht vermerkt werden, was für den geringen Einfluss dieser Fehlerquelle spricht.

Um den Fehler des Schlussresultats möglichst herabzudrücken, sind alle Einzelbestimmungen mehrmals wiederholt worden. Die Bedingungen sind dabei nicht konstant, sondern innerhalb weiter Grenzen variiert worden.

Wenn die Ermittelung der Teilchenzahlen keinen systematischen Fehler in sich einschliesst, so dürften, wie erwähnt, alle die bei den Einzelmessungen auftretenden Fehler ebensowohl in der einen als in der anderen Richtung nach dem Gesetz des Zufalls ausfallen. Unter dieser

Voraussetzung dürfte es nicht unberechtigt sein, die Methode der kleinsten Quadrate auf die erhaltenen N-Werte anzuwenden, um den wahrscheinlichen Fehler des Schlusswertes zu berechnen.

Dieser Fehler beträgt 0,1.

Nun ist jedoch zu bemerken, dass infolge der Unsicherheit in der Konzentrationsbestimmung an der Ausgangslösung von $HAuCl_4$ ein konstanter Fehlerfaktor in einige der erhaltenen N-Werte eingeht. Dieser wurde oben zu höchstens 0,3 Prozent oder 0,2 bewertet. Dieser Fehler beeinflusst freilich nicht die aus der Fallgeschwindigkeit ermittelten Werte; es wird jedoch dadurch um so wahrscheinlicher, dass die Unsicherheit des Schlusswertes nicht 0,3 überschreitet.

Diese Berechnung des wahrscheinlichen Fehlers ist natürlich nicht streng theoretisch begründet. So sollte z. B. bei der Teilchengrössenbestimmung jedes einzelnen Sols eigentlich eine neue Blende zur Anwendung kommen. In der Tat wurden aber statt zehn nur sechs verschiedene Blenden benutzt.

Wenn also auch nicht mit Sicherheit behauptet werden kann, dass der wahrscheinliche Fehler 0,3 beträgt, so muss doch zugegeben werden, dass er mit gutem Grund auf diesen Betrag geschätzt werden kann.

Der wahrscheinliche Fehler des erhaltenen Wertes der Avogadroschen Konstante kann also als $\pm$ **0,3** angegeben werden.

V. Zusammenfassung.

Die wichtigsten Ergebnisse der hier mitgeteilten Untersuchungen dürften folgende sein:

1. Die Einsteinschen Formeln für die Diffusion und das Sedimentationsgleichgewicht der Teilchen in gleichförmigen Kolloiden sind genau gültig.

2. Eine Abhängigkeit des durchschnittlichen Wertes der kinetischen Energie eines Teilchens in kolloiden Goldlösungen von seiner Masse hat sich nicht nachweisen lassen, sondern es hat sich der Betrag der kinetischen Energie für alle untersuchten Teilchengrössen als

gleich mit dem für ein Molekül auf verschiedenen Wegen gefundenen herausgestellt.

3. Der aus den zuverlässigsten Ergebnissen berechnete Wert der Avogadroschen Konstante ist $60{,}5 \cdot 10^{22}$, dessen Unsicherheit auf $\pm 0{,}3 \cdot 10^{22}$ geschätzt werden kann.

4. Das Stokessche Gesetz ist für die Fallgeschwindigkeit der Teilchen in den untersuchten Selen-, Gold- und Quecksilbersolen gültig.

5. Werden Goldkeime einer Goldchloridlösung zugesetzt und diese mit Wasserstoffperoxyd reduziert, so schlägt sich das ausreduzierte Gold nur an den Keimen nieder, wenn sich in dem Reduktionsgemisch hinreichend viele Keime befinden, und wenn die Konzentration des Reduktionsgemisches hinreichend gross ist. Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so bilden sich auch spontan Kristallisationszentren.

II. TEIL.

Die Konzentrationsschwankungen innerhalb eines geometrisch begrenzten Volumens eines Kolloids und eine Prüfung der Methode, daraus die Kompressibilität des Kolloids zu bestimmen.

I. Litteraturverzeichnis.[1]

1. v. Smoluchowski, M., Festschrift, L. Boltzmann gewidmet, Leipzig 1904, S. 626—641.
2. —— Théorie cinétique de l'opalescence des gaz à l'état critique et de certains phénomènes corrélatifs. Bulletin de l'acad. de Cracovie, Cl. sc. math. et nat. 1907, S. 1057—1075.
3. —— Molekular-kinetische Theorie der Opaleszenz von Gasen im kritischen Zustande, sowie einiger verwandter Erscheinungen. Ann. d. Phys. [4] **25**, 205—226, 1908.
4. Svedberg, T., Eine neue Methode zur Prüfung der Gültigkeit des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes für kolloide Lösungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **73**, 547—556, 1910.
5. —— Prüfung der Gültigkeit der van der Waalsschen Zustandsgleichung für kolloide Lösungen. Kolloid-Zeitschr. **9**, 219—224, 1911.
6. —— und Inouye, K., Eine neue Methode zur Prüfung der Gültigkeit des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes für kolloide Lösungen (Zweite Mitteilung). Zeitschr. f. phys. Chem. **77**, 145—191, 1911.
7. Iljin, B., Prüfung der Gültigkeit der Gesetze von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac für Emulsionen. Journ. Russ. Phys. Chem. Ges.; Phys. Tl. **43**, 134—142, 1912.
8. v. Smoluchowski, M., Experimentell nachweisbare, der üblichen Thermodynamik widersprechende Molekularphänomene. Phys. Zeitschr. **13**, 1069—1080, 1912.
9. Svedberg, T. Die Existenz der Moleküle, Leipzig 1912, S. 96—98 und S. 140—201.

[1] Verweise auf dieses Litteraturverzeichnis werden im Folgenden durch Ziffern in eckigen Klammern [ ] gegeben.

10. Westgren, A., Eine neue Methode zur Prüfung der Gültigkeit des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes für kolloide Lösungen. (Dritte Mitteilung.) Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 151—195, 1913.
11. Iljin, B., Eine Prüfung der Anwendbarkeit des Gesetzes von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac auf Emulsionen. Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 592—598, 1913.
12. Westgren, A., Über die kinetische Energie der Teilchen in kolloiden Lösungen. Arkiv f. matematik u. s. w. utg. af K. Svenska Vetensk.-Akad., Stockholm, Bd. **9**, N:o 5, 1913.
13. v. Smoluchowski, M., Gültigkeitsgrenzen des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre. Mathematische Vorlesungen an der Universität Göttingen: VI, 1913.
14. Lorenz, L., und Eitel, W., Beiträge zur Atomistik, Nr. 1. Über die örtliche Verteilung der Teilchen in einem kinetischen Felde. Zeitschr. f. phys. Chem. **87**, 293—304, 1914.
15. —— Beiträge zur Atomistik, Nr. 2. Über die allgemein gültigen Formeln für die örtliche Verteilung der Teilchen eines kinetischen Feldes. Zeitschr. f. phys. Chem. **87**, 434—440, 1914.
16. Perrin, J., Compressibilité osmotique des émulsions considérées comme des fluides à molécules visibles. Compt. rend. **158**, 1168—1171, 1914.
17. Constantin, R., Étude expérimentale de la compressibilité osmotique des émulsions. Compt. rend. **158**, 1171—1173, 1914.
18. Lorenz, L., und Eitel, W., Beiträge zur Atomistik aus dem Institut für physikalische Chemie des Physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M., Nr. 4. Über die örtliche Verteilung von Rauchteilchen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **87**, 357—374, 1914.
19. Constantin, R., Fluctuations de concentration dans une émulsion colloïdale. Compt. rend. **158**, 1341—1343, 1914.

II. Allgemeines und Theoretisches.

Die Zahl der Moleküle innerhalb eines geometrisch begrenzten Volumens eines Gases ist bekanntlich nie konstant, sondern vielmehr ständig Variationen unterworfen. Da diese Konzentrationsschwankungen als spontane Verdichtungen und Verdünnungen anzusehen sind, müssen sie, wie ersichtlich, von der Kompressibilität des Gases abhängig sein.

Von molekularkinetischem Gesichtspunkte aus besteht die Bedingung der Gültigkeit des Boyle-Mariotteschen Gesetzes für ein Gas darin, dass die Radien der Wirkungssphäre der Moleküle im Verhältnis zu

deren mittlerem Abstand klein sind. In diesem Fall ist die Molekularbewegung ganz unregelmässig und den gewöhnlichen Wahrscheinlichkeitsgesetzen unterworfen. Es muss demnach auch möglich sein, die daraus resultierenden Konzentrationsschwankungen zu berechnen. Sind jedoch Zentralkräfte zwischen den Molekülen mit im Spiele, oder sind deren Volumina nicht im Verhältnis zum Gesamtvolumen klein, so beeinflussen diese Faktoren die örtliche Verteilung der Moleküle und machen sie von der beim idealen Gaszustand auftretenden verschieden.

Es gebührt M. v. Smoluchowski das Verdienst, die mathematische Erörterung dieses Problems zuerst gegeben und auf seine grosse Bedeutung für die Entropie und den Gültigkeitsbereich der Zustandsgleichung eines Gases hingewiesen zu haben [1, 2 und 3]. Er hat analytische Ausdrücke für die örtliche Verteilung der Moleküle in einer Gasmasse unter Voraussetzung der Gültigkeit der Gesetze für ein ideales Gas aufgestellt und für den Fall, dass dieselben nicht gültig sein sollten, auch Formeln gefunden, die es gestatten, auf den Grad der Abweichung des Gases vom idealen Zustand Schlüsse zu ziehen. Seine Resultate hat er zum Teil nur brieflich an The Svedberg mitgeteilt, und die Ableitung derselben ist nie veröffentlicht worden; es schien deshalb Richard Lorenz und W. Eitel neuerdings von Interesse, die Rechnung neu durchzuführen [14 und 15], wobei sich ihre im Folgenden mitgeteilten Ergebnisse mit den von v. Smoluchowski gefundenen als völlig identisch erwiesen haben.

Der Momentanwert n der Molekülzahl in einem geometrisch — nicht aber mechanisch — begrenzten Volumen einer Gasmasse schwankt um einen Mittelwert ν herum. Die relative, momentane Abweichung oder, mit Benutzung des von Lorenz und Eitel vorgeschlagenen Ausdruckes, der »Abweichungsgrad» ist:

$$\delta = \frac{n - \nu}{\nu}.$$

Der Mittelwert der numerischen Werte sei $\bar{\delta}$. Es ist dann nach v. Smoluchowski:

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{2}{\pi \nu}},$$

wenn ν eine grosse Zahl ist, und:

$$\delta = \frac{2\,\nu^k \cdot e^{-\nu}}{k!},$$

wenn ν eine kleine Zahl ist.

k ist die grösste ganze Zahl, welche gleich oder kleiner als ν ist.

Befindet sich das Gas nicht im idealen Zustand, so ist, wenn seine wirkliche Kompressibilität mit β und die bei Gültigkeit des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes bestehende mit β_0 bezeichnet werden:

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{2}{\pi\,\nu}}\sqrt{\frac{\beta}{\beta_0}}$$

unter der Voraussetzung, dass ν gross ist. Ist ν eine kleine Zahl, so gilt — nach v. Smoluchowski wenigstens annäherungsweise — der Ausdruck:

$$\bar{\delta} = \frac{2\,\nu^k\,e^{-\nu}}{k!}\sqrt{\frac{\beta}{\beta_0}} \tag{4}$$

Ist das Boylesche Gesetz für das Gas gültig, mit anderen Worten, ist die Molekularbewegung ganz unregelmässig, so kann man, wie v. Smoluchowski gezeigt hat, die Wahrscheinlichkeit des Vorkommens von n Molekülen innerhalb eines bestimmten Volumens durch folgende Formel ausdrücken:

$$W = \frac{\nu^n\,e^{-\nu}}{n!} \tag{5}$$

III. Die Anwendung der Betrachtungen v. Smoluchowski's auf kolloide Systeme und Versuche zur Bestimmung ihrer Kompressibilität.

Eine experimentelle Prüfung der oben mitgeteilten Formeln lässt sich zur Zeit für Gasmoleküle natürlich nicht durchführen. In einer seiner späteren Arbeiten deutet jedoch v. Smoluchowski die Möglichkeit an dass dieselben mit Erfolg auf kolloide Systeme bezogen werden können.

Ohne hiervon Kenntnis zu haben, war aber schon vorher The Svedberg auf denselben Gedanken gekommen, und er begründete mit Hilfe der Theorien von v. Smoluchowski eine einfache Methode zur Prüfung

des Boyleschen Gesetzes für kolloide Lösungen [4 und 9, S. 96]. Die Richtigkeit dieser Methode ruht auf der Voraussetzung, dass zwischen Molekülen und grösseren sichtbaren Teilchen kein prinzipieller Unterschied besteht, eine Annahme, die hinsichtlich der Gleichheit der Energie der verschiedenen Arten von Teilchen zweifelsohne richtig ist, die aber betreffs ihrer Bewegung, wie weiter unten gezeigt werden wird, nicht statthaft zu sein scheint.

Die experimentelle Ausbildung der Methode gestaltete sich sehr einfach. Wie bei dem von Siedentopf und Zsigmondy angegebenen Verfahren zur Bestimmung der durchschnittlichen Teilchengrösse eines Kolloids wurde mit Benutzung des von ihnen konstruierten Ultramikroskops die Zahl der in regelmässigen Zeitintervallen in dem vom Spalt und einer Okularblende »optisch» begrenzten Volumen eines Kolloids auftretenden Teilchen notiert. Um eine regelmässig intermittente Beleuchtung zu erhalten, war in die Bahn des in die Küvette einfallenden Lichtbündels eine Scheibe eingeschaltet, die mittelst eines Elektromotors oder eines Uhrwerks in Rotation gehalten werden konnte und die mit vier sektorialen äquidistanten Ausschnitten versehen war. Bezüglich der Einzelheiten der experimentellen Anordnung sei auf die Originalabhandlungen verwiesen.

Nach dieser Methode arbeitend hat The Svedberg, teils allein [4 und 9], teils zusammen mit Katsuji Inouye [6 und 9], Untersuchungen an Gold- und Gummigutthydrosolen angestellt, die ich auf seine Anregung hin an ähnlichen Lösungen von Quecksilber, Schwefel und Selen sowie an Emulsionen von Rizinusöl und Wollfett fortgesetzt habe [10]. In den ersten orientierenden Versuchen von The Svedberg wurde gefunden, dass ein kolloides System bei hinreichender Verdünnung sich wie ein ideales Gas verhält, indem β/β_0 gleich Eins befunden wurde. Bei steigender Konzentration nahm jedoch β/β_0 immer mehr ab. Als Aufgabe der weiteren Untersuchung wurde die Erörterung teils der Frage, ob Zusätze von kristalloiden oder kolloiden Fremdstoffen den Wert von β/β_0 beeinflussen, teils der Frage nach einer Beziehung zwischen β/β_0, Konzentration, Teilchengrösse und Natur der dispersen Phase aufgestellt. Jene Frage konnte durch die Arbeiten von Svedberg und Inouye in verneinendem Sinne beantwortet werden; Zusätze von Elektrolyten (HCl und NaOH), Harnstoff, Rohrzucker, Gelatine

oder Gelatine + Schwefelsäure zeigten innerhalb der Fehlergrenze keinen Einfluss auf β/β_0. Die Bearbeitung des letzteren Problems wurde mir von Prof. Svedberg freundlichst überlassen.

Für diese Untersuchung wurden als Beobachtungsmaterial solche Kolloide gewählt, von denen Sole mit möglichst gleichgrossen Teilchen und von in einfachster Weise zu variierendem Dispersitätsgrad erhalten werden konnten. Nach Bredigs Methode hergestelltes kolloides Quecksilber wurde teils durch die von Perrin angegebene fraktionierte Zentrifugierung möglichst gleichförmig gemacht, teils wurden auch ähnliche Sole auf chemischem Wege unter verschiedenen Bedingungen erhalten, in welchem Fall sie, wie oben gezeigt worden ist (S. 61), praktisch gleichförmig ausfallen. Von Schwefel war es durch das ausgezeichnete Verfahren der fraktionierten Koagulation, das Sven Odén[1] ausgearbeitet hat, möglich, Sole von guter Gleichförmigkeit zu beschaffen. Durch Reduktion von seleniger Säure mit Hydrazinhydrat unter kurzer Erwärmung wurde ein Sol hergestellt, dessen Teilchen anscheinend ganz gleichgross waren. Durch weitere Erwärmung auf dem Wasserbade koagulierte es langsam, und durch Abbrechung dieses Prozesses nach geeigneter Zeit konnte die Entstehung mehrerer Sole von niedrigerem Dispersitätsgrad veranlasst werden, deren Gleichförmigkeit sich für den Zweck der Untersuchung als befriedigend herausstellte. Emulsionen von Rizinusöl und Wollfett wurden ebenfalls Beobachtungen unterzogen. Sie waren wenig gleichkörnig, und die Teilchen waren ihrer geringen Lichtstärke wegen schwer wahrnehmbar. Die Resultate dieser letzterwähnten Beobachtungen müssen daher als ziemlich unsicher betrachtet werden.

Da diese Methode zur Bestimmung der Kompressibilität der Kolloide, wie im folgenden dargelegt werden wird, nicht einwandfrei ist, scheinen mir diese Untersuchungen nur von sekundärem Interesse zu sein, weshalb ich es für unnötig halte, das schon veröffentlichte weitläufige Ursprungsmaterial derselben aufs neue mitzuteilen. Ich begnüge mich daher mit der Wiedergabe der Endresultate, die zusammen mit den von Svedberg und Inouye gefundenen in den Tab. 134—140 zusammengestellt sind. n bezeichnet die Teilchenzahl pro 1000 μ^3 und d den Teilchendurchmesser.

[1] Der kolloide Schwefel. Nova acta reg. soc. sc. Upsaliensis, ser. 4, vol. 3, Nr. 4, Uppsala 1913. S. 55.

Tabelle 134.

Gold. $\Delta = 19{,}3$. (Svedberg und Inouye).

$d = 38$ μμ		$d = 51$ μμ		$d = 64$ μμ		$d = 136$ μμ		$d = 182$ μμ	
n	β/β_0	n	β/β_0	n	β/β_0	n	β'/β_0	n	β/β_0
0,3	0,92	2,8	1,09	1,8	0,93	0,9	0,93	0,8	0,74
0,7	1,05	5,6	1,05	3,6	1,04	1,9	0,83	1,1	0,64
1,3	1,01	7,0	1,05	7,2	0,93	2,5	0,90	1,6	0,68
2,2	0,99	14,0	0,88	9,0	0,91	3,8	0,82		
3,2	0,99	18,6	0,79	12,0	0,80				
4,3	1,04	27,9	0,77	18,0	0,74				
6,5	0,98			36,0	0,41				
9,2	0,99								
12,9	0,90								
21,5	0,94								
32,2	0,87								
64,5	0,61								

Tabelle 135.

Quecksilber $\Delta = 13{,}6$.

$d = 55$ μμ			$d = 69$ μμ			$d = 137$ μμ			$d = 190$ μμ		
n	β/β_0		n	β/β_0		n	β/β_0		n	β/β_0	
	beob.	ber.		beob.	ber.		beob.	ber.		beob.	ber.
3,5	0,99	0,97	1,3	1,00	0,98	1,0	1,02	0,95	1,5	0,86	0,85
8,8	0,92	0,93	3,3	0,97	0,95	1,7	0,97	0,91	3,0	0,67	0,69
17,7	0,86	0,86	6,6	0,89	0,91	2,1	0,90	0,89			
23,5	0,80	0,81	8,7	0,86	0,88	2,7	0,92	0,86			
35,3	0,70	0,72	13,1	0,80	0,82	4,1	0,84	0,78			

Tabelle 136.

Selen. $\Delta = 4{,}3$.

$d = 107$ μμ		$d = 132$ μμ		$d = 181$ μμ		$d = 242$ μμ	
n	β/β_0	n	β/β_0	n	β/β_0	n	β/β_0
4,8	0,94	3,0	0,94	1,5	0,95	1,3	0,90
9,8	0,89	6,0	0,85	3,1	0,88	2,5	0,77
14,8	0,84	7,6	0,84	6,1	0,73		
22,1	0,79	10,1	0,75				
29,5	0,76	15,1	0,71				
		20,1	0,68				
		30,2	0,55				

Tabelle 137.

Schwefel. $\Delta = 2{,}0$.

$d = 140$ µµ			$d = 164$ µµ			$d = 278$ µµ			$d = 358$ µµ		
n	β/β_0		n	β/β_0		n	β/β_0		n	β/β_0	
	beob.	ber.		beob.	ber.		beob.	ber.		beob.	ber.
6,6	0,91	0,90	4,5	0,88	0,90	1,6	0,94	0,90	1,9	0,89	0,81
13,1	0,80	0,80	11,3	0,78	0,76	3,3	0,82	0,80	2,7	0,75	0,73
17,5	0,72	0,73	15,0	0,69	0,69	4,9	0,73	0,70			
26,2	0,61	0,60	22,5	0,57	0,52						

Tabelle 138.

Gummigutt. $\Delta = 1{,}2$. (Svedberg und Inouye).

$d = 190$ µµ		$d = 222$ µµ		$d = 276$ µµ		$d = 400$ µµ	
n	β/β_0	n	β/β_0	n	β/β_0	n	β/β_0
1,5	0,92	2,0	0,83	1,5	0,93	1,1	0,86
3,7	0,83	6,8	0,79	3,7	0,90	2,7	0,76
7,4	0,78	10,2	0,65	7,3	0,71	5,3	0,67
12,2	0,70	20,5	0,63	14,6	0,60	10,7	0,41
18,3	0,68	31,5	0,56	22,5	0,49		
24,5	0,64	41,0	0,52	29,2	0,46		
29,4	0,61						
36,8	0,55						
49,0	0,53						
73,5	0,52						

Tabelle 139.

Rizinusöl. $\Delta = 0{,}96$.

$d = 316$ µµ	
n	β/β_0
1,4	0,93
2,9	0,87
5,7	0,83

Tabelle 140.

Wollfett. $\Delta = 0{,}89$.

$d = 212$ µµ	
n	β/β_0
6,1	0,92
12,2	0,80
18,3	0,69
24,4	0,59

Die in den Tabellen anfgeführten β/β_0-Werte sind mit Hilfe der Formel (4) berechnet worden. Um die bei grosser Verdünnung bestehende gute Übereinstimmung der Formel (5) mit der Erfahrung zu zeigen, sind auch in der Tabelle 141 die beobachteten Häufigkeiten der verschiedenen Teilchenzahlen einiger verdünnten Quecksilbersole mit den berechneten zusammengestellt worden.

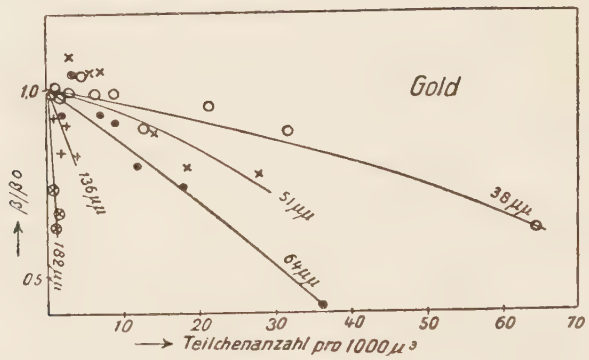

Fig. 17.

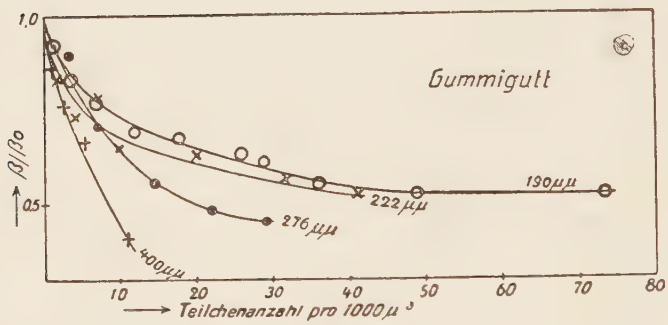

Fig. 18.

Wie aus den den Tab. 134—140 entsprechenden Diagrammen (Fig. 17—22) ersichtlich ist, ändert sich β/β_0 mit der Konzentration für die verschiedenen Sole nicht in identischer Weise, sondern von den β/β_0-Konzentrationskurven scheinen die des Goldes gegen die Achsen annähernd geradlinig (schwach konkav), die des Quecksilbers, des Schwefels, des Rizinusöls und des Wollfetts geradlinig, die des Gummigutts konvex und von denen des Selens diejenigen der niedriger dispersen

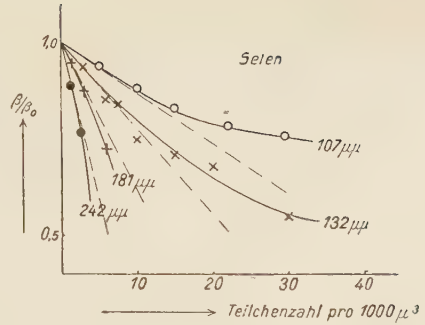

Fig. 19.

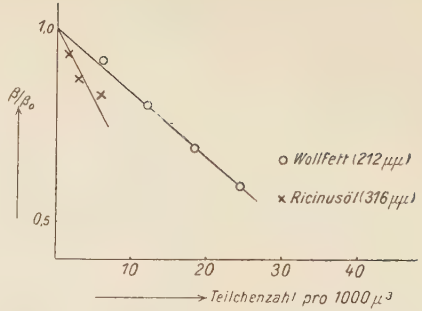

Fig. 20.

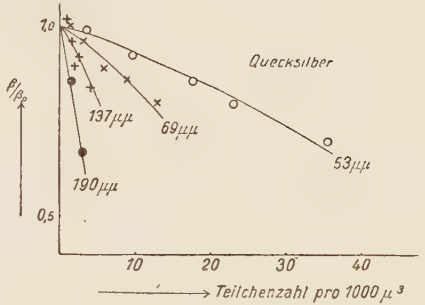

Fig. 21.

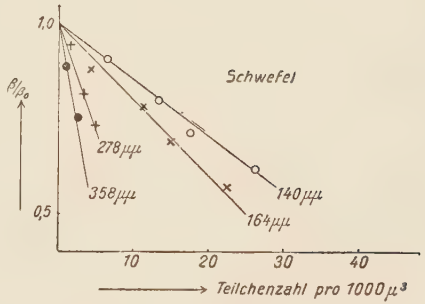

Fig. 22.

Tabelle 141.

Quecksilber $d = 53$ μμ. Beob. Vol. $= 592$ μ^3				Quecksilber $d = 69$ μμ. Beob. Vol. $= 1494$ μ^3			
Anzahl der Teilchen	Anzahl der Beob.	relative Häufigkeit		Anzahl der Teilchen	Anzahl der Beob.	relative Häufigkeit	
		beob.	ber.			beob.	ber.
0	88	0,147	0,144	0	86	0,150	0,148
1	165	0,276	0,279	1	160	0,282	0,283
2	160	0,267	0,270	2	148	0,260	0,270
3	107	0,179	0,175	3	104	0,182	0,172
4	50	0,084	0,085	4	47	0,082	0,082
5	18	0,030	0,033	5	19	0,033	0,031
6	7	0,012	0,011	6	5	0,009	0,010
7	3	0,005	0,003	7	1	0,002	0,003
	598				570		
$\nu = 1{,}938$ $\beta/\beta_0 = 1{,}010$				$\nu = 1{,}909$ $\beta/\beta_0 = 1{,}010$			

Sole konkav zu sein, während dagegen die der höher dispersen konvex gegen die Achsen verlaufen.

Wenn man in den Diagrammen des Goldes, des Quecksilbers und des Schwefels eine Gerade parallel zu der Konzentrationsachse zieht, so findet man, dass das Produkt aus der Konzentration und dem Quadrate des Teilchendurchmessers für die Schnittpunkte der Geraden und der Kurven annähernd konstant ist. Diese Regel ist freilich nicht für die Kurven des Selens gültig, werden jedoch die Tangenten derselben durch ihre Anfangspunkte gezogen, so findet man, dass die Lage derselben in gleicher Weise wie für die Kurven der erwähnten Substanzen vom Teilchendurchmesser abhängig ist. Dieses Produkt aus der Konzentration und dem Quadrate des Teilchendurchmessers ist für die verschiedenen Substanzen nicht dasselbe; wird es aber mit $\Delta^{2/3}$ multipliziert, wobei $\Delta =$ spez. Gewicht der dispersen Phase, so wird man eine konstante Grösse erhalten. Um dies zu veranschaulichen, sind in Tab. 142 die zu $\beta/\beta_0 = 0{,}8$ gehörenden Werte der Konzentration $n_{0,8}$ (Teilchenzahl pro 1000 μ^3) mit dem Durchmesser d (in $\mu\mu$) und dem spez. Gewicht der disp. Phase zusammengestellt und die oben erwähnten Produkte gebildet worden.

Tabelle 142.

Substanz	d	$n_{0,8}$	$n_{0,8}\ d^2\ 10^{-4}$	$(n_{0,8}\ d^2\ 10^{-4})$ med.	$(n_{0,8}\ d^2\ 10^{-4})\ \Delta^{2/3}$ med.
	190	1,8	6,5		
	137	5,3	8,4		
Hg	69	11,7	5,6		
$\Delta = 13{,}6$	53	24,4	6,9	6,9	39
	358	1,8	23		
	278	3,5	27		
S	164	9,8	26		
$\Delta = 2{,}0$	140	13,5	26	26	41
	242	2,6	15		
	181	5,2	17		
Se	132	9,9	17		
$\Delta = 4{,}3$	107	15,0	17	16	42
	182	0,7	2,3		
	136	3,7	6,8		
Au	64	13,3	5,4		
$\Delta = 19{,}3$	51	22,5	5,9		
	38	39,6	5,7	5,2	37

Wird der Mittelwert $40 \cdot 10^4$ des Produktes $n_{0,8}\ d^2\ \Delta^{2/3}$ benutzt, so dürfte, wie aus dieser Tabelle ersichtlich, der Zusammenhang zwischen β/β_0, d, Δ und der Konzentration n durch folgende Formel gut wiedergegeben werden:

$$\frac{\beta}{\beta_0} = 1 - \frac{0{,}2}{40 \cdot 10^4}\, d^2\, \Delta^{2/3}\, n;$$

oder

$$\frac{\beta}{\beta_0} = 1 - 5{,}0 \cdot 10^{-7}\, d^2\, \Delta^{2/3}\, n.$$

Wenn d in cm ausgedrückt wird und n die Teilchenzahl pro ccm bezeichnet, so ist also:

$$\frac{\beta}{\beta_0} = 1 - 5{,}0 \cdot 10^{-2}\, d^2\, \Delta^{2/3}\, n \qquad (6)$$

Ist m die Masse eines Teilchens, so kann die Formel auch folgendermassen geschrieben werden:

$$\frac{\beta}{\beta_0} = 1 - \text{konst. } m^{2/3} n.$$

Unter der Rubrik $(\beta/\beta_0)_{\text{ber.}}$ sind in den Tab. 135 und 137 die für die verschiedenen Quecksilber- und Schwefelsole mit Hilfe der Gleichung (6) berechneten β/β_0-Werte aufgeführt worden, wo sie mit den durch Beobachtung gewonnenen Werten $(\beta/\beta_0)_{\text{beob.}}$ verglichen werden können. Die Übereinstimmung ist innerhalb der Versuchsfehler befriedigend.

Man erhält aus diesen Überlegungen den Eindruck, dass Masse und Konzentration der Teilchen für die β/β_0-Werte der Sole wesentlich bestimmend sind. Die verschiedene Form der β/β_0-n-Kurven des Selens deutet jedoch darauf hin, dass auch Faktoren anderer Art auf β/β_0 einen Einfluss ausüben können. Es kann zurzeit nicht entschieden werden, welches diese sind; es liegt indessen die Vermutung nahe, dass die Gestalt der Teilchen hier eine Rolle spielt.

Es ist oben die Aufmerksamkeit darauf gelenkt worden, dass das Spaltultramikroskop zur Bestimmung der Teilchengrösse niedrigdisperser Sole nicht zuverlässig ist, ein Umstand, der die Schlüsse über die Beziehung der β/β_0-Werte zur Teilchengrösse und infolge der wechselnden Lichtstärke der Teilchen in den verschiedenen Kolloiden auch zum spez. Gewicht der dispersen Phase einigermassen fraglich erscheinen lässt. Der durchschnittliche Teilchendurchmesser eines grobdispersen Kolloids fällt durch das übliche von Siedentopf und Zsigmondy angegebene Verfahren bestimmt zu niedrig aus, und der Fehler wird um so grösser, je grösser die Teilchen sind und je intensiver sie leuchten. Wäre die Formel gültig, so würde daher das Produkt $n_{0,s}\ d^2$ für die Kolloide mit den grössten Teilchen niedriger ausfallen als für die übrigen und das Produkt $n_{0,s}\ d^2\ A^{2/3}$ für Kolloide, deren Teilchen hell leuchten, kleiner sein als für diejenigen, deren Teilchen von geringerer Lichtstärke sind. In der Tat ist in der Tab. 142 ein diesem Verhältnis entsprechender Gang in den erwähnten Produkten wahrzunehmen. Unter Berücksichtigung dieses Verhältnisses und des Umstandes, dass die Abweichung des erhaltenen d vom wahren Wert für alle die un-

tersuchten Sole in derselben Richtung geht, dürfte die Wahrscheinlichkeit zuzugeben sein, dass die Formel:

$$\frac{\beta}{\beta_0} = 1 - \text{konst. } m^{2/3} n$$

gültig ist.

Diese Überlegungen zeigen jedoch auch klar, dass der oben mitgeteilte Wert der Konstante in der Formel nur für die speziellen Versuchsbedingungen, unter denen β/β_0 in diesem Fall bestimmt worden ist, seine Gültigkeit bewahrt. Bezeichnet n die Teilchenzahl pro ccm und wird m in g ausgedrückt, so dürfte der wahre Wert der Konstante etwa 0,1 sein.

Ausser von Svedberg, Inouye und mir sind experimentelle Untersuchungen über die Konzentrationsschwankungen eines Kolloids innerhalb eines bestimmten Volumens auch von B. Iljin [7 und 11] und von Richard Lorenz und W. Eitel [18] ausgeführt worden. Als Beobachtungsmaterial dienten dem ersteren Forscher Gummiguttsole, deren Dispersitätsgrad und absolute Teilchenkonzentration jedoch nicht bestimmt wurden, weshalb seine Untersuchung nur von geringerem Interesse ist. Auch die Arbeiten von Lorenz und Eitel, die auf ein sehr sorgfältiges, von subjektiven Fehlern möglichst freies kinematographisches Verfahren begründet waren, sind leider mit demselben Mangel behaftet; sie sind jedoch insofern von grösserer Bedeutung, als sie an einem System mit gasförmigem Dispersionsmittel — Tabakrauch — gemacht wurden. Ihre Ergebnisse stehen mit den oben mitgeteilten in gutem Einklang. Iljin, der vermutlich Kolloide von geringer Konzentration beobachtet hat — Mikroskopobjektiv Zeiss A, Okular 4 — hat das Verhältnis β/β_0 nahe Eins gefunden, und Lorenz und Eitel haben eine mit wachsender Konzentration immer grösser werdende Abweichung der β/β_0-Werte von der Einheit ganz im Sinne der Svedbergschen Resultate erhalten.

Neulich hat auch Constantin [19] eine kurze Mitteilung über eine Prüfung von v. Smoluchowski's Konzentrationsschwankungsformeln veröffentlicht. Dazu wurden die photographischen Aufnahmen benutzt, die er zur Feststellung der Teilchenverteilung konzentrierter gleichförmiger Gummiguttemulsionen angefertigt hatte (siehe S. 21). Nach

Constantin hat diese Untersuchung die volle Gültigkeit der oben mitgeteilten Formel

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{2}{\pi \nu}}$$

für Konzentrationen bis auf 0,5 Volumprozent ergeben, und beim Einsetzen der von ihm aus dem Sedimentationsgleichgewicht ermittelten Kompressibilitätswerte (β) und der theoretisch berechneten β_0-Werte in die Formel

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{2}{\pi \nu}} \sqrt{\frac{\beta}{\beta_0}}$$

hat er auch die Gültigkeit derselben für hohe Konzentrationen (bis auf 6,75 Volumprozent) bestätigt gefunden.

Constantin scheint indessen nicht beachtet zu haben, dass seine Ergebnisse mit den von Svedberg gefundenen in schroffem Gegensatz stehen.[1]

Nach letzterem würden die Abweichungen von den idealen Gasgesetzen schon bei weit geringeren Konzentrationen auftreten; so haben Svedberg und Katsuji Inouye z. B. für eine Gummiguttemulsion von der Teilchengrösse $d = 0{,}4\ \mu$ $\beta/\beta_0 = 0{,}4$ bei der Konzentration 0,04 Volumprozent gefunden. Es ist schwer bestimmt zu entscheiden, welches die Ursachen dieses Gegensatzes sein mögen, besonders da Constantin bisher nur eine ausserordentlich kurze Beschreibung seiner Untersuchung geliefert hat.

Die von Svedberg ausgearbeitete Methode zur Ermittelung der Konzentrationsschwankungen ist freilich subjektiver Natur, während

[1] Constantin erwähnt kurz die erste Arbeit von Svedberg auf diesem Gebiet, behauptet jedoch, dass der letztere Forscher die Gültigkeit der Formel: $\bar{\delta} = \sqrt{\frac{2}{\pi \nu}}$ für wenig konzentrierte disperse Systeme bestätigt hat. Dies ist unrichtig, Svedberg hat nicht diese Formel geprüft, sondern den Ausdruck: $\bar{\delta} = \frac{2\,\nu^k\, e^{-\nu}}{k!}$, der für geringe ν-Werte gilt. Die späteren hierhergehörigen Arbeiten von Svedberg, Katsuji Inouye und mir scheinen Constantin entgangen zu sein. Im Ark. för mat. usw., utg. af K. Svenska Vetenskapsakad., Bd. **9**, N:o 5 (1913) hätten Perrin und Constantin schon vor einem Jahre die Methode zur Bestimmung der Kompressibilität gleichförmiger disperser Systeme aus ihrer Teilchenverteilung bei Sedimentationsgleichgewicht angegeben finden können.

Constantin ein photographisches und also mehr objektives Verfahren benutzt hat. Dieser mögliche Mangel in der ersterwähnten Bestimmungsweise muss jedoch dadurch als mehr denn kompensiert angesehen werden, dass im ersteren Fall eine viel höhere Anzahl Konzentrationswerte (etwa 600) als im letzteren (100) der Berechnung von $\bar{\delta}$ zugrunde gelegt wurden. Hundert Beobachtungen der Konzentration dürften kaum einen zuverlässigen $\bar{\delta}$-Wert ergeben, und was die Untersuchung der höchstkonzentrierten Emulsionsprobe (6,75 Volumproz.) betrifft, in welchem Fall die Berechnung von $\bar{\delta}$ auf nicht mehr als 22 n-Werte begründet ist, so muss es zweifelsohne als ein glücklicher Zufall betrachtet werden, dass der experimentell erhaltene $\bar{\delta}$-Wert mit dem theoretisch berechneten übereinstimmt.

Ein anderer Umstand, der noch mehr zugunsten der von Svedberg gefundenen Ergebnisse betreffs der örtlichen Verteilung der Teilchen in dispersen Systemen spricht, ist, dass bei seinen Untersuchungen die mittlere Teilchenzahl n_0 viel geringer war (1 bis 2) als die in den Versuchen von Constantin (30 bis 50). Nach der von Svedberg angegebenen Methode werden daher viel grössere Werte des Abweichungsgrades erhalten als diejenigen, welche Constantin gefunden hat, und der Einfluss der Versuchsfehler ist also im ersteren Fall beiweitem nicht so gross wie im letzteren. Die erwähnten Ergebnisse von Constantin scheinen daher in der Tat recht fraglich zu sein.

IV. Prüfung der Methode, die Kompressibilität disperser Systeme durch Beobachtung der zeitlichen, lokalen Konzentrationsschwankungen zu bestimmen.[1]

Bei der obigen Erörterung der Endresultate der Untersuchungen von Svedberg, Katsuji Inouye und mir wurde die Kompressibilität (β) eines dispersen Systems mit der bei Gültigkeit des Boyleschen Gesetzes zu erwartenden (β_0) verglichen, und es stellte sich heraus, dass sich das Verhältnis β/β_0 bei steigender Verdünnung dem Wert Eins näherte, bei Zunahme der Konzentration dagegen abnahm.

Diese Abnahme der Kompressibilität bei konzentrierten, dispersen Systemen deutet darauf hin, dass die verschiedenen Teilchen derselben

[1] Vgl. [12].

eine abstossende Wirkung auf einander ausüben. Ist diese Annahme richtig, so muss der osmotische Druck für solche Systeme höher sein, als wenn derselbe nur durch die Eigenbewegung der Teilchen hervorgerufen würde. Es liegt aber auch eine andere Möglichkeit vor, nämlich dass die Anhäufung der beobachteten Teilchenzahlen um den Mittelwert, durch die sich nach dieser Methode eine Verminderung der Kompressibilität zu erkennen gibt, durch den dämpfenden Einfluss hydrodynamischer Kräfte bedingt wäre. In letzterem Falle wäre die Nichtgültigkeit des Boyleschen Gesetzes vielleicht nur scheinbar und der osmotische Druck normal, d. h. nur durch die Eigenbewegung der Teilchen hervorgerufen.

Unter der Voraussetzung, dass repellierende Zentralkräfte zwischen den Teilchen eines Kolloids wirken, muss auch sein osmotischer Druck mit zunehmender Teilchenkonzentration geschwinder wachsen als proportional zu derselben, welch letzteres bei Gültigkeit der idealen Gasgesetze der Fall ist. Kann also der Zusammenhang dieser beiden Grössen in irgend einer direkten Weise festgestellt werden, so muss es möglich sein, eine Entscheidung des fraglichen Problems zu bewirken. Wenn man bedenkt, dass die Molekülzahl pro ccm eines idealen Gases bei 0° und Atmosphärendruck von der Grössenordnung 10^{19} ist, während die Teilchenkonzentration der in Betracht kommenden Kolloide sich höchstens auf 10^{11} beläuft und ihr osmotischer Druck daher nur einer Wassersäule von 10^{-5} mm Höhe entspricht, so scheint ein Versuch, diese ungeheuer subtile Grösse zu bestimmen, von vornherein zum Misslingen verurteilt zu sein. Es gibt jedoch in der Tat eine einfache Methode, eine derartige Messung zu bewerkstelligen, und zwar die Perrinsche Methode, die Verteilung der Teilchen eines gleichförmigen Kolloids bei Sedimentationsgleichgewicht festzustellen, wobei der osmotische Druck durch die Schwere der Teilchen selbst gemessen wird.

Wenn β/β_0 eine Funktion $f(n)$ der Teilchenkonzentration n ist, kann man in folgender Weise die daraus resultierende Verteilung der Teilchen bei Sedimentationsgleichgewicht berechnen.

Nach der Definition der Kompressibilität ist

$$\beta_0 = -\frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dp},$$

wo v das Volumen des Systems und p den osmotischen Druck desselben bedeuten. Nun ist

$$v = \frac{1}{n},$$

folglich

$$\beta_0 = \frac{1}{n}\frac{dn}{dp}.$$

Aus der Fundamentalformel der kinetischen Theorie der Gase:

$$p = n \cdot \frac{2}{3} W,$$

wo W den durchschnittlichen Wert der kinetischen Energie eines Teilchens bedeutet, ergibt sich

$$\frac{dp}{dn} = \frac{2}{3} W,$$

woraus

$$\beta_0 = \frac{1}{\frac{2}{3} W . n}.$$

Es ist weiter

$$\beta = \frac{1}{n} \cdot \frac{dn}{dp}.$$

Unter Berücksichtigung, dass

$$\frac{\beta}{\beta_0} = f(n),$$

folgt aus den letzten Gleichungen

$$\frac{2}{3} W \frac{dn}{dp} = f(n) \tag{7}$$

woraus durch Integration

$$p = \frac{2}{3} W \int_0^n \frac{dn}{f(n)}.$$

In derselben Weise, wie Perrin unter Voraussetzung eines normalen osmotischen Drucks die Teilchenverteilung disperser Systeme bei Sedimentationsgleichgewicht berechnete, ist es nun möglich, wenn die Gültigkeit der Gleichung (7) angenommen wird, die dadurch bedingte Teilchenverteilung zu bestimmen. Nach Perrin ist der Unterschied der auf die verschiedenen Seiten einer Horizontalschicht wirkenden osmotischen Drucke gleich der infolge der verschiedenen spez. Gewichte der dispersen Phase und des Dispersionsmittels hervorgerufenen Schwere der in der Schicht befindlichen Teilchen. Es ist daher

$$-dp = g\varphi(\Delta - \delta)\, n\, dh \tag{8}$$

Die Gleichungen (7) und (8) liefern

$$-\frac{2}{3} W \frac{dn}{n f(n)} = g\varphi(\Delta - \delta)\, dh$$

oder durch Einführung der Abkürzung

$$\frac{g(\Delta - \delta)}{{}^2/_3\, W} = k$$

$$-\frac{dn}{n f(n)} = k\varphi\, dh \tag{9}$$

Verhält sich das disperse System wie ein ideales Gas, ist also $f(n) = 1$, so wird durch Integration dieser Gleichung der S. 19 mitgeteilte, von Einstein zuerst deduzierte Ausdruck

$$n = n_0\, e^{-kh\varphi}$$

erhalten, und man ersieht daraus, dass die Konzentration in dem Fall eine exponentiale Funktion der Höhe ist. Geht man jedoch von den Ergebnissen der Untersuchungen über die zeitlichen Konzentrationsschwankungen und den daraus berechneten Werten der Kompressibilität des Systems aus und nimmt die Gültigkeit des Ausdrucks

$$\frac{\beta}{\beta_0} = 1 - Kn \qquad (K = \text{konst. } m^{2/3})$$

an, so erhält man

$$-\frac{dn}{(1-Kn)n} = k\varphi\, dh$$

und durch Integration

$$\ln \frac{n_0(1-Kn)}{n(1-Kn_0)} = k\,h\,\varphi$$

oder

$$\frac{n}{1-Kn} = \frac{n_0}{1-Kn_0} e^{-k\,h\,\varphi} \tag{10}$$

In diesem Ausdruck ist n keine exponentiale Funktion von h. Für kleine Werte von n nähert sich jedoch die Gleichung der Einsteinschen Form, und das Exponentialgesetz ist daher, wie zu erwarten war, für grosse Verdünnungen gültig. Sind aber die auf indirektem Wege erhaltenen Kompressibilitätswerte richtig, so muss bei höheren Konzentrationen, wie aus obigem Ausdruck ersichtlich, die Teilchenverteilung merklich vom exponentialen Verlauf abweichen und zwar derart, dass die Teilchenzahl, von der Bodenschicht nach oben gerechnet, sich langsamer vermindern müsste, als es das Exponentialgesetz fordert.

Nun hat sich in der Tat die Teilchenverteilung aller untersuchten Sole als eine deutlich exponentiale Funktion der Höhe herausgestellt (vgl. Kap. 2). Um eine Vorstellung davon zu geben, wie verschieden die Teilchen unter der einen oder der anderen Voraussetzung sich tatsächlich ordnen, und um vor allem den Beweis zu liefern, dass die Methode zur Bestimmung des Sedimentationsgleichgewichts hinreichend genau ist, um diese Frage bestimmt zu entscheiden, muss zum Vergleich auch die Verteilung der Teilchen berechnet werden, die bei Gültigkeit der indirekt festgestellten Kompressibilitätswerte zu erwarten ist. Diese Berechnung wird durch folgende Überlegung ermöglicht.

Die Verteilung der bis zum Gleichgewicht sedimentierten Teilchen eines Sols wird entweder, bei Gültigkeit des Boyleschen Gesetzes, durch die Gleichung

$$n' = n'_0\, e^{-k\,h\,\varphi}$$

ausgedrückt oder, wenn die Formel $\beta/\beta_0 = 1 - Kn$ gültig ist, durch

die Gleichung $\frac{n}{1-Kn} = \frac{n_0}{1-Kn_0} e^{-kh\varphi}$, die auch folgendermassen geschrieben werden kann:

$$n = \frac{n_0}{Kn_0 + (1-Kn_0)\, e^{kh\varphi}}.$$

In jedem Fall muss die Gesamtzahl der Teilchen dieselbe sein, und es ist daher:

$$\int_0^\infty n'_0\, e^{-kh\varphi}\, .\, dh = \int_0^\infty \frac{n_0\, dh}{Kn_0 + (1-Kn_0)\, e^{kh\varphi}}.$$

Durch Ausführung der Integrationen ergibt sich

$$\frac{n'_0}{k\varphi} = -\frac{1}{k\varphi K} \log (1-Kn_0),$$

woraus

$$n_0 = \frac{1}{K}(1 - e^{-Kn'_0}) \qquad (11)$$

In diesem Ausdruck ist die Beziehung der Bodenkonzentration n_0, die entstehen würde, wenn die indirekten Kompressibilitätsbestimmungen richtig wären, zur Grundkonzentration n'_0 bei exponentialer Teilchenverteilung gegeben. Die Gleichungen (10) und (11) gestatten auch, wie ersichtlich, eine Berechnung der Teilchenanordnung unter Voraussetzung zwischen ihnen wirkender abstossender Zentralkräfte. In den Tab. 143—144 sind derart berechnete Konzentrationswerte teils mit den an niedrigdispersen Gold- und Quecksilbersolen beobachteten, teils mit der mit letzteren am nächsten übereinstimmenden geometrischen Reihe zusammengestellt worden. In den Fig. 23 und 24 sind in Diagrammen die experimentellen Ergebnisse als Punkte eingetragen worden, während die zu ihnen am besten passenden Exponentialkurven vollausgezogen und die aus den Gleichungen (10) und (11) erhaltenen Verteilungskurven gestrichelt gezeichnet sind.

Tabelle 143.

Gold
$d^1 = 100$ μμ
$\beta/\beta_0 = 1 - 0{,}036\, n$

Höhe in μ	Teilchenzahl pro 10^4 μ^3		
	nach Gl. (1) ber.	beob.	nach Gl. (10) ber.
12,5	207	265	277
25,0	169	143	143
37,5	122	67	73
50,0	80	36	38

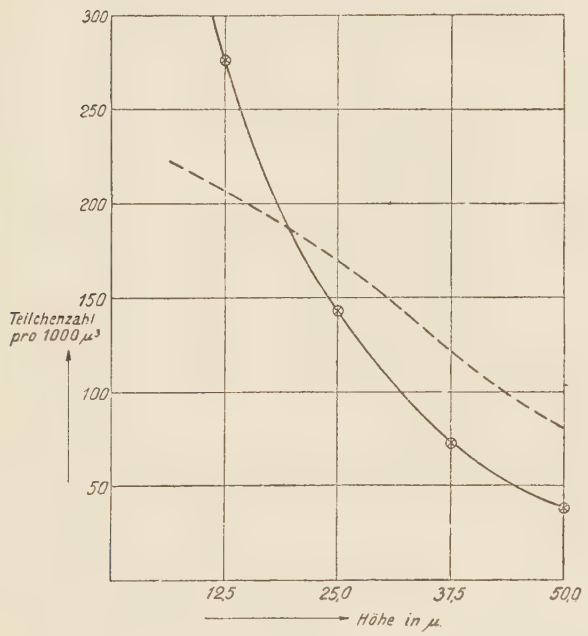

Fig. 23.

[1] Durch das Siedentopf-Zsigmondysche Verfahren also in derselben Weise wie von Svedberg und Inouye bestimmt.

Tabelle 144.

Quecksilber $d = 133$ μμ $\beta/\beta_0 = 1 - 0{,}049\ n$			
Höhe in μ	Teilchenzahl pro 10^4 μ^3		
	nach Gl. (1) ber.	beob.	nach Gl. (10) ber.
10	145	210	217
20	129	137	151
30	111	109	106
40	93	80	74
50	75	48	52
60	61	36	36
70	45	25	25
80	34	18	18
90	25	12	12
100	18	8	8

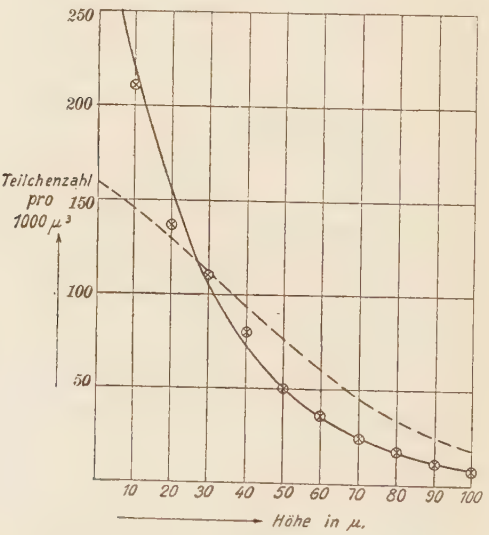

Fig. 24.

Wenn auch die experimentell bestimmten Konzentrationswerte relativ zu einander zuverlässig sind, muss doch ihre absolute Grösse als ein wenig unsicher betrachtet werden, da sich die Tiefe des beobachteten Volumens wegen der ziemlich schwer bestimmbaren und von der Intensität der benutzten Lichtquelle abhängigen Sehtiefe des Mikroskops

unmöglich exakt feststellen lässt. Der Wert des beobachteten Volumens ist jedoch als obere Grenze berechnet worden, ein Umstand, der die Schlüsse betreffs der Beziehung der Kompressibilität der dispersen Systeme zur Konzentration, die aus den Tab. 143 und 144 gezogen werden können, noch zuverlässiger macht.

Aus den Tab. 143 und 144 und den Fig. 23 und 24 ersieht man deutlich, dass zwischen den Teilchen in dem untersuchten Konzentrationsgebiet keine repellierenden Zentralkräfte wirken; der osmotische Druck der Kolloide ist nicht grösser als der von der Eigenbewegung hervorgerufene, und die Kompressibilität derselben stimmt mit der bei Gültigkeit des Boyleschen Gesetzes zu erwartenden völlig überein. Die indirekte Methode der Kompressibilitätsbestimmung kann daher nicht einwandfrei sein. Der Unterschied zwischen den dadurch erhaltenen Ergebnissen und den durch diese Untersuchung gefundenen lässt sich nicht anders erklären.

Die Erklärung dieser Tatsache scheint in keiner anderen Weise gegeben werden zu können als durch die Annahme von bei der Eigenbewegung suspendierter Teilchen auftretenden hydrodynamischen Kräften. Auch der Forscher, dessen theoretischer Untersuchung der Methode die Berechnung der Kompressibilität aus den zeitlichen Konzentrationsschwankungen zugrunde gelegt worden ist, nämlich v. Smoluchowski, macht in einer seiner späteren Arbeiten [8] darauf aufmerksam, dass man die Analogie zwischen Gasmolekülen und suspendierten Teilchen nicht zu weit treiben dürfe, weil die Art der Bewegung doch erheblich verschieden sei. Er erinnert auch daran, das benachbarte Gasmoleküle auf einander gar nicht einwirken, ausser wenn sie zusammenstossen, während die sich bewegenden Emulsionsteilchen infolge Anwesenheit des flüssigen Zwischenmediums aufeinander hydrodynamische Fernkräfte ausüben müssen.

Wie oben erwähnt, ist in neuester Zeit von Richard Lorenz und W. Eitel die örtliche Verteilung von Rauchteilchen kinematographisch aufgenommen [18] und daraus an der Hand der Smoluchowskischen Formeln die Gültigkeit der Gasgesetze für ein gasförmiges disperses System geprüft worden, wobei sich Abweichungen analog den an flüssigen Kolloiden scheinbar auftretenden herausgestellt haben. In der Diskussion ihrer Ergebnisse heben die genannten Forscher allerdings

hervor, dass die Nichtgültigkeit der Gasgesetze für das von ihnen untersuchte System nicht scheinbar sein könne, weil die in einem gasförmigen Kolloid auftretenden hydrodynamischen Fernkräfte wohl als wesentlich geringer angenommen werden müssen als die durch Bewegung der Teilchen in einem flüssigen Medium hervorgerufenen. Demgemäss würde man, um die von ihnen für Rauchteilchen gefundenen Abweichungen vom Gasgesetze zu erklären, nach anderen Ursachen zu suchen haben. Obgleich diese Ansicht grosse Berechtigung zu haben scheint, kann es doch nicht als ausgeschlossen betrachtet werden, dass auch in diesem Fall hydrodynamische Fernkräfte für die Abweichung der β/β_0-Werte von Eins verantwortlich sind. Die innere Reibung eines gasförmigen Dispersionsmittels ist freilich erheblich geringer als die eines flüssigen, bedenkt man jedoch, dass die Geschwindigkeit der Teilchen dieser Grösse umgekehrt proportional und daher in jenem Medium weit grösser als in diesem ist, so dürfte es nicht unwahrscheinlich sein, dass die in den beiden Fällen auftretenden hydrodynamischen Kräfte dieselbe Grössenordnung haben. Eine weitere Stütze für diese Auffassung liefert die Tatsache, dass β/β_0 bei den Untersuchungen von Svedberg und Inouye sich innerhalb der Versuchsfehler als unabhängig von der inneren Reibung des Dispersionsmittels herausgestellt hat.

Die Richtigkeit meiner Ergebnisse betreffs der Beziehung der Kompressibilität eines dispersen Systems zur Konzentration hat in der letzten Zeit durch eine Arbeit von René Constantin (vgl. S. 21) eine gute Bestätigung gefunden [17]. Von ihm ist die Verteilung in Wasser suspendierter, ziemlich grosser ($d = 660\ \mu\mu$) Gummiguttteilchen unter dem Einfluss der Schwere festgestellt worden, wobei die Gültigkeit des Exponentialgesetzes für Konzentrationen bis auf 1 Volumprozent dargetan worden ist, während die grösste Konzentration, die bei den von Svedberg und Inouye ausgeführten Bestimmungen von β/β_0 an derselben Substanz vorkam ($d = 400\ \mu\mu$, $n = 10{,}7$, $\beta/\beta_0 = 0{,}40$), nur 0,04 Volumprozent betrug. Erst bei 1 Volumprozent übersteigenden Konzentrationen macht sich in den Constantinschen Versuchen eine Abweichung vom Boyleschen Gesetz bemerkbar, für welche an der Hand der von J. Perrin gegebenen theoretischen Erörterungen [16], die im wesentlichen meinen oben entwickelten Betrachtungen (S. 118—122) ziemlich analog sind, aber auch eine Prüfung der van der Waalschen Zustands-

gleichung gestatten, bewiesen wird, dass sie teils vom Eigenvolumen der Teilchen, teils von abstossenden Zentralkräften, deren Wirkungssphäre von derselben Grössenordnung wie die Teilchen ist, und die wahrscheinlich elektrischer Natur sind, herrührt.

Es scheint mir, als ob nicht mit Fug daran gezweifelt werden kann, dass die Teilchen eines dispersen Systems auf einander hydrodynamische Fernwirkungen ausüben müssen. Es muss wohl von jedem die grosse Wahrscheinlichkeit dafür zugegeben werden, dass diese sich infolge der Brownschen Bewegung mit grosser Geschwindigkeit im Dispersionsmittel verschiebenden, winzigen Körperchen Wellen um sich her erzeugen, die die Bewegung der benachbarten Teilchen beeinflussen müssen.

Auf einen Versuch, den dämpfenden Einfluss der daraus entstehenden scheinbaren Kräfte auf die Eigenbewegung der Teilchen eines dispersen Systems theoretisch zu berechnen, muss wegen der grossen Schwierigkeiten, die ein solches, sehr verwickeltes System darbietet, verzichtet werden. Sonst wäre es von Interesse, eine derartig berechnete Formel mit den aus der experimentell gefundenen Beziehung zwischen der scheinbaren Kompressibilität und den verschiedenen Versuchsdaten zu ziehenden Schlüssen zu vergleichen, wodurch vielleicht eine Bestätigung dieser Hypothese betreffs hydrodynamischer Kräfte erhalten werden könnte.

Wenn also nun die aus den zeitlichen Konzentrationsschwankungen innerhalb eines bestimmten Volumens berechneten β/β_0-Werte nur eine scheinbare Kompressibilität darstellen, so folgt daraus natürlich nicht, dass die daraufhin nach dieser Methode ausgeführten Untersuchungen nutzlos gewesen sind. Einerseits ist die Feststellung der Übereinstimmung der theoretisch berechneten und experimentell gefundenen Konzentrationsschwankungen bei grossen Verdünnungen von besonderem Wert, da hierdurch die Gültigkeit des Boyleschen Gesetzes in einfacher Weise dargetan worden ist, anderseits ist es auch sehr wertvoll, ein reichhaltiges Material für die weitere Erforschung der hydrodynamischen Kräfte erhalten zu haben, insbesondere da hieraus Beziehungen zwischen der scheinbaren Kompressibilität — durch welche Auskunft über diese Kräfte gewonnen werden könnte — und den Daten des dispersen Systems erhalten wurden.

Auch auf die Bedeutung dieser hydrodynamischen Fernwirkungen für die Frage der Stabilität der Kolloide darf hingewiesen werden.

V. Zusammenfassung.

An der Hand der von M. v. Smoluchowski gegebenen Formeln ist von The Svedberg, Katsuji Inouye und mir aus den zeitlichen spontanen Konzentrationsschwankungen einiger dispersen Systeme das Verhältnis ihrer Kompressibilität β zu dem bei Gültigkeit der Gesetze eines idealen Gases zu erwartenden β_0 bestimmt worden.

Für die Beziehung von β/β_0 zu den Daten des Systems konnte folgender Ausdruck aufgestellt werden:

$$\frac{\beta}{\beta_0} = 1 - \text{konst. } m^{2/3} n,$$

in welchem n die Teilchenkonzentration und m die Masse eines Teilchens bedeuten.

Unter der Voraussetzung, dass die so bestimmten Werte von β wirklich die wahre Kompressibilität darstellen, wurde unter Berücksichtigung der linearen Beziehung von β/β_0 zur Konzentration n — durch den Ausdruck $\beta/\beta_0 = 1 - Kn$; ($K =$ konst. $m^{2/3}$) gegeben — die Teilchenverteilung bei Sedimentationsgleichgewicht berechnet und dafür die folgende Formel gefunden:

$$\frac{n}{1 - Kn} = \frac{n_0}{1 - Kn_0} e^{-kh\varphi},$$

wo n die Konzentration in der Höhe h über dem Boden, n_0 die Konzentration der Bodenschicht, k eine Konstante und φ das Teilchenvolumen bedeuten. In diesem Fall würden sich die Teilchen also in einer Weise ordnen, die von der bei Gültigkeit des Boyleschen Gesetzes zu erwartenden exponentialen Verteilung

$$n' = n'_0 e^{-kh\varphi}$$

erheblich abweicht.

Durch Vergleich experimenteller Ergebnisse mit aus den beiden Formeln berechneten Werten wurde gezeigt, dass der letzere Ausdruck

gültig ist, und dass daher das Boylesche Gesetz für disperse Systeme von den bei den erwähnten angeblichen Kompressibilitätsbestimmungen in Betracht kommenden Konzentrationen Gültigkeit besitzt.

Die Abweichungen der durch die zeitlichen, spontanen Konzentrationsschwankungen innerhalb eines optisch begrenzten Volumens bestimmten Kompressibilität eines dispersen Systems von der bei Gültigkeit des Boyleschen Gesetzes zu erwartenden sind also nicht wirklich, sondern nur scheinbar. Sie dürften durch hydrodynamische Fernkräfte der Teilchen bewirkt sein.